

Untersuchung der dynamischen Adsorption an Kfz-Innenraumfiltern

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEURIN

genehmigte Dissertation

von

Uta Johanna Sager

aus

Moers

Referent: Prof. Dr.-Ing. Klaus Gerhard Schmidt

Korreferenten: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Joachim Ulrich

Prof. Dr.-Ing. Frank Schmidt

Tag der mündlichen Prüfung: 06.05.2013

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Duisburg-Essen und am Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Gerhard Schmidt danke ich herzlich für seine hilfreiche Unterstützung während der Durchführung und Abfassung dieser Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Joachim Ulrich für die Übernahme des Korreferates und den freundlichen Gedankenaustausch.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Frank Schmidt für die vielfältigen Anregungen sowie die wertvollen Diskussionen und Ratschläge.

Gedankt sei auch meinen Kollegen an der Universität Duisburg-Essen sowie des Institutes für Energie- und Umwelttechnik e. V. für die gute Zusammenarbeit sowie den Studenten, die im Rahmen ihrer Diplomarbeiten meine Forschungstätigkeit unterstützten.

Meinem Mann Christoph und meinen Kindern möchte ich für die Geduld, liebevolle Unterstützung und Motivation während der Anfertigung dieser Arbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

	Formelzeichen	III
1	Einleitung	1
2	Stand des Wissens	4
2.1	Adsorptive Kfz-Innenraumfiltration	4
2.2	Adsorptionsgleichgewicht	8
2.3	Adsorptionskinetik	18
2.3.1	Transport durch die das Adsorbenspartikel umgebende Grenzschicht	18
2.3.2	Transportprozesse im Korninneren	23
2.3.3	Modelle zur Adsorptionskinetik	25
2.4	Porosität von Schüttungen	28
3	Experimentelle Methoden	30
3.1	Versuchsparameter	30
3.2	Versuchsaufbau	32
3.3	Experimente zur binären Adsorption von organischer Komponente und Wasserdampf	37
3.4	Experimente zur reinen Wasserdampfadsorption	39
3.5	Experimente zur Adsorption von n-Butan oder Toluol in trockener Luft	39
3.6	Fehlerbetrachtung	40
4	Ergebnisse Durchbruchskurven	45
4.1	Durchbruchskurven von n-Butan	45
4.2	Durchbruchskurven von Toluol	48
4.3	Vergleich der Durchbruchskurven von n-Butan und Toluol	50
5	Ergebnisse Adsorptionsgleichgewicht	52
5.1	Gleichgewichtsisothermen von Wasserdampf bei der Einkomponentenadsorption	52
5.2	Adsorptionsgleichgewicht von n-Butan und Wasserdampf	55
5.2.1	Korrelation der Isothermenmesswerte von n-Butan mit der Isothermengleichung nach Markham und Benton	59
5.2.2	Übertragung der ermittelten Markham-Benton-Isothermengleichungen für n-Butan auf andere Temperaturen und relative Luftfeuchten	61
5.2.3	Korrelation der Isothermenmesswerte von n-Butan mit Isothermengleichungen die auf der Potentialtheorie beruhen	62
5.2.4	Übertragung der ermittelten Dubinin-Radushkovich-Isothermengleichungen für n-Butan auf andere Temperaturen	65
5.2.5	Übertragung der ermittelten Dubinin-Radushkovich-Isothermengleichungen für n-Butan auf andere relative Luftfeuchten	68
5.2.6	Anwendung der Ergebnisse zum binären Gleichgewicht von n-Butan in feuchter Luft auf eine andere Aktivkohle	72
5.3	Adsorptionsgleichgewicht von Toluol und Wasserdampf	74

Inhaltsverzeichnis

5.3.1	Korrelation der Isothermenmesswerte von Toluol mit der Isothermengleichung nach Markham und Benton	77
5.3.2	Übertragung der ermittelten Markham-Benton-Isothermengleichungen für Toluol auf andere Temperaturen und relative Luftfeuchten	78
5.3.3	Korrelation der Isothermenmesswerte von Toluol mit Isothermengleichungen die auf der Potentialtheorie beruhen	81
5.3.4	Übertragung der ermittelten Dubinin-Astakhov-Isothermengleichungen für Toluol auf andere Temperaturen	85
5.3.5	Übertragung der ermittelten Dubinin-Astakhov-Isothermengleichungen für Toluol auf andere relative Luftfeuchten	86
5.3.6	Anwendung der Ergebnisse zum binären Gleichgewicht von Toluol in feuchter Luft auf eine andere Aktivkohle	89
6	Ergebnisse Adsorptionskinetik	91
6.1	Experimentelle Ergebnisse zur Adsorptionskinetik von n-Butan	92
6.1.1	Mathematische Beschreibung	94
6.1.2	Deutung und Validierung der Ergebnisse	98
6.2	Experimentelle Ergebnisse zur Adsorptionskinetik von Toluol	104
6.2.1	Mathematische Beschreibung	105
6.2.2	Deutung und Validierung der Ergebnisse	108
7	Modellierung	113
8	Zusammenfassung	118
	Anhang	121
A	Fortpflanzung von Messunsicherheiten nach Gottwald et al. 1997	121
B	Isothermenwerte n-Butan und korrelierte Isothermengleichungen	122
C	Übertragung der D-R-Gleichungen für n-Butan auf andere Temperaturen und relative Luftfeuchten	126
D	Anwendung der Ergebnisse zum Adsorptionsgleichgewicht für n-Butan auf eine zweite Aktivkohle (AK2)	129
E	Isothermenwerte Toluol und korrelierte Isothermengleichungen	130
F	Übertragung der D-A-Gleichungen für Toluol auf andere Temperaturen und relative Luftfeuchten	134
G	Kinetik Toluol	138
	Literaturverzeichnis	139

Formelzeichen

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
a	m^2	Stoffaustauschfläche, äußere Adsorbensfläche
a_v	m^2/m^3	spezifische äußere Adsorbensfläche bezogen auf das scheinbare Adsorbensvolumen
A	J/mol	Potential
A	-	Parameter der Lorentz-Funktion
A_1, A_2	-	Parameter der sigmoiden Boltzmann-Funktion
b	-	Konstante in Gl. 2.4-2
b_L	Pa^{-1}	Langmuirkonstante
$b_{L,i}$	Pa^{-1}	Langmuirkonstante der Komponente i
b'	-	Konstante in Gl. 2.3-31
b''	-	Konstante in Gl. 2.3-31
c	kg/m^3	Adsorptivkonzentration in der Gasphase
c	-	Konstante in Gl. 2.4-2
c_1	kg/m^3	Eingangskonzentration des Adsorptivs
c_2	kg/m^3	Ausgangskonzentration des Adsorptivs
c_R	kg/m^3	Adsorptivkonzentration am äußeren Rand des Adsorbenspartikels
\bar{c}^*	kg/m^3	Adsorptivkonzentration im Gleichgewicht zu mittlerer Beladung
d_i	m	Innendurchmesser eines Rohradsorbers
d_K	m	charakteristische Abmessung der Schüttkörper, Durchmesser des Adsorbenskorns, Adsorbenspartikels
d_{Pore}	m	Porendurchmesser
dx	-	Parameter der sigmoiden Boltzmann-Funktion
D, D_M	m^2/s	Diffusionskoeffizient
D_{ij}	m^2/s	Diffusionskoeffizient
\mathcal{D}_{ij}	m^2/s	binärer Diffusionskoeffizient
D_{eff}	m^2/s	effektiver Diffusionskoeffizient
$D_{i,\text{eff}}$	m^2/s	effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i in einem Mehrkomponentengemisch
D_{Kn}	m^2/s	Diffusionskoeffizient zur Beschreibung der Knudsen-Diffusion

Formelzeichen

D_P	m ² /s	Diffusionskoeffizient zur Beschreibung der freien Gasdiffusion in Poren
D_S	m ² /s	Diffusionskoeffizient zur Beschreibung der Oberflächen-Diffusion
E_A	J/mol	Aktivierungsenergie der Desorption
E_0	J/mol	charakteristische Adsorptionsenergie
f_a	-	Anordnungsbeiwert
H	m	Höhe der Schütttschicht
H	Pa g/mmol	Henry-Konstante als Parameter der Talu-Meunier-Isotherme
i	-	Laufvariable
j	-	Laufvariable
k'	m/s	Konstante in Gl. 2.3-31
k_{ads}	mol/m ² s	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption
k_{cc1}	-	Parameter in Gl. 2.2-19
k_{des}	mol/m ² s	Geschwindigkeitskonstante der Desorption
k_{DSe}	-	Maß für die Geschwindigkeit, mit der die Anzahl der Sekundärzentren abnimmt
k_{eff}	m/s	effektiver Stoffübergangskoeffizient
k_f	m/s	innerer Stoffübergangskoeffizient
k_g	m/s	Stoffübergangskoeffizient durch die Grenzschicht
K	-	empirischer Faktor in Gleichungen zur Berechnung von Sh
K	kg/mol	Reaktionskonstante als Parameter der Talu-Meunier-Isotherme
l_1, l_2	-	Exponenten in Gln. 2.2-17 und 2.2-18
m	-	Exponentialfaktor der D-A-Isothermen
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
m_{ads}	kg	adsorbierte Masse
\dot{m}_{ads}	kg/s	adsorbierter Massenstrom
$\dot{m}_{ads,i}$	kg/s	adsorbierter Massenstrom der Komponente i
$\dot{m}_{i,g}$	kg/s	Massenstrom der Komponente i in der Gasphase
$m_{i,g}$	kg	Masse der Komponente i in der Gasphase
$m_{i,s}$	kg	Masse der Komponente i in der festen Phase
m_{Sorb}	kg	Masse Adsorbens
M, M_i	kg/mol	molare Masse

Formelzeichen

n	mol/kg	spezifische adsorbierte Molmenge
n_i^0	mol/kg	spezifische adsorbierte Molmenge der Komponente i bei der Einzelkomponenten-Adsorption
n_i^∞	mol/kg	maximale spezifische adsorbierte Molmenge der Komponente i
n_{cc2}	-	Parameter in Gl. 2.2-19
N	-	Anzahl der Komponenten in der Mischung
N	mol/kg	molare Beladung
N_∞	mol/kg	molare Beladung bei Sättigung als Parameter der Talu-Meunier-Isotherme
p	Pa	Partialdruck, Druck
p_i	Pa	Partialdruck der Komponente i
$p_{i,Ein}$	Pa	Partialdruck der Komponente i am Eingang in den Adsorber
$p_{i,0}$	Pa	Partialdruck der Komponente i im Adsorber vor Beginn des Durchbruchtests
p_W	Pa	Wasserdampfdruck
p_0	Pa	Sättigungsdampfdruck
p_{0W}	Pa	Sättigungsdampfdruck Wasserdampf
\bar{p}^*	Pa	Adsorptivpartialdruck im Gleichgewicht zu mittlerer Beladung
P_1	cm ³ /g	Parameter der D-S, D-A, D-R-Isothermen
P_2	-	Parameter der D-S, D-A, D-R-Isothermen
P_3	-	Parameter der D-S, D-A-Isothermen
r	m	Radius
R	J/mol K	allgemeine Gaskonstante 8,314 J/mol K
R_R	-	Verhältnis des Rohrinnendurchmessers d_i zu der charakteristischen Abmessung der Schüttkörper d_K
R_H	-	Verhältnis der Schüttschichthöhe H zu der charakteristischen Abmessung der Schüttkörper d_K
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
u	m/s	Anströmgeschwindigkeit der Schüttung
v	m ³ /kg	adsorbiertes Volumen pro Masse des Adsorbens
v_W	m ³ /kg	adsorbiertes Wasservolumen pro Masse des Adsorbens bei der Einzelkomponentenadsorption

Formelzeichen

v_0	m ³ /kg	maximales adsorbiertes Volumen pro Masse des Adsorbens
v_{0M}	m ³ /kg	maximales adsorbiertes Volumen pro Masse des Adsorbens bei der Mehrkomponentenadsorption
\tilde{v}	m ³ /mol	molares Volumen der adsorbierten Komponente
V	m ³	Volumen
\dot{V}	m ³ /h	Volumenstrom
w	-	Parameter der Lorentz-Funktion
x_0	-	Parameter der sigmoiden Boltzmann-Funktion
x_c	-	Parameter der Lorentz-Funktion
X	kg/kg	Beladung des Adsorbens
\bar{X}	kg/kg	mittlere Beladung des Adsorbens
X_0	kg/kg	Beladung an den Primärzentren
\bar{X}_0	kg/kg	mittlere Anfangsbeladung
X_{grad}	-	Beladungsgrad
X_i	kg/kg	Beladung des Adsorbens mit der Komponente i
X_{mon}	kg/kg	Beladung des Adsorbens mit monomolekularer Schicht
$X_{mon,i}$	kg/kg	Beladung des Adsorbens mit der Komponente i in monomolekularer Schicht
y_0	-	Parameter der Lorentz-Funktion
y_1, y_2, y_3	-	Molanteile
z	m	Ortskoordinate

Griechische Symbole

Symbol Einheit Bezeichnung

α	-	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption
β	mol/m ² s	Geschwindigkeitskonstante der Desorption
β_A	-	Affinitätskoeffizient der D-A- und D-R-Isothermen
β_C	m/s	pauschaler Stoffübergangskoeffizient
γ	-	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
ε	-	Porosität der Schüttung
$\bar{\varepsilon}$	-	mittlere Porosität im Kern einer Schüttung
ε_0	-	mittlere Porosität im Kern einer Schüttung
$\varepsilon_A, \varepsilon_B$	J	Einzelenergien der Stoffe A und B

ε_{AB}	J	Interaktionsenergie zwischen zwei Stoffen A und B
ε_P	-	Porosität des Adsorbenspartikels
ζ	mol/kg	Parameter der Talu-Meunier-Isotherme
ν	m ² /s	kinematische Viskosität
ρ_W	kg/m ³	Dichte von Wasser
ρ_S	kg/m ³	scheinbare Dichte des Adsorbens
σ_A, σ_B	Å	Einzelkollisionsdurchmesser
σ_{AB}	Å	mittlerer Kollisionsdurchmesser
τ	-	Tortuositätsfaktor
τ_{KN}	-	Tortuositätsfaktor der Knudsen-Diffusion
v_A, v_B	-	dimensionslose Diffusionsvolumina der Stoffe A und B
φ	-, %	relative Luftfeuchte
ψ	mol/kg	Parameter der Talu-Meunier-Isotherme
Ω	-	dimensionsloses Kollisionsintegral

Indizes

A	Komponente A
B	Komponente B, Butan
i	organische Komponente
max	Maximalwert
T	Toluol
W	Wasserdampf

Kennzahlen

Pe'	Peclet-Zahl für den Stofftransport
Re	Reynolds-Zahl
Re_m	modifizierte Reynoldszahl
Re_ε	Reynolds-Zahl in Schüttungen
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl
$Sh_{\text{Einzelkugel}}$	Sherwood-Zahl für eine Einzelkugel
Sh_{lam}	laminarer Anteil der Sherwood-Zahl
Sh_{turb}	turbulenter Anteil der Sherwood-Zahl

1 Einleitung

Wie Immissionsmessungen des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW gezeigt haben, sind die Schadstoffkonzentrationen der Luft im Bereich von Fahrbahnen und Verkehrsknotenpunkten besonders hoch. Die Schadstoffe liegen zum Teil partikelförmig (Rußpartikel und Reifenabrieb) und zum anderen gasförmig (unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Schwefeldioxid, Stickoxide etc.) vor. Damit diese Belastungen nicht ungehindert in den Kraftfahrzeug-Innenraum gelangen, werden in zunehmendem Maße Kfz-Innenraumfilter verwendet. Seit Anfang der neunziger Jahre werden sogenannte Pollenfilter angeboten. Sie reinigen die dem Kfz zugeführte Außenluft von einem Teil der partikelförmigen Belastung. Während zu Beginn der Entwicklung das Augenmerk auf Pollen, d. h. Partikeln im Bereich von einigen Mikrometern lag, geht die Entwicklung zur Zeit in Richtung der Abscheidung von nanoskaligen Rußpartikeln. Seit ca. 20 Jahren werden zunehmend Filter angeboten, die zusätzlich die Schadgaskonzentration senken sollen. Auf diesen Filtern liegt der Augenmerk der vorliegenden Arbeit. Zur Abtrennung der gasförmigen Schadstoffe wird in diesen Filtern die Adsorption eingesetzt, mit Aktivkohle als Adsorbens. Die Aktivkohle wird meistens als Granulat zwischen Stütz- und Trageschichten eingebettet oder in eine weitmaschige Matrix eingeklebt. Das Gesamtmedium dient ebenfalls der Abscheidung von Partikeln, so dass auf diese Weise Partikelfiltration und Adsorption in einem Kombinationsfilter verwirklicht werden. Aktivkohle wurde als Adsorbens ausgewählt, weil sie zum einen eine Vielzahl von organischen und anorganischen Stoffen abscheiden kann und andererseits günstig und ausreichend verfügbar ist.

Die Qualität von Kfz-Innenraumfiltern hinsichtlich ihrer adsorptiven Eigenschaften wurde bisher nach den Normentwürfen DIN 71460, Teil 2, mit dem Titel „Straßenfahrzeuge- Luftfilter für Kraftfahrzeuginnenräume- Teil 2: Prüfung der Gasadsorption von Filtern“ bestimmt. Mittlerweile wird die Norm ISO 11155, Teil 2, von 2009 mit dem Titel „Road vehicles- Air filters for passenger compartments- Part 2: Test for gaseous filtration“ verwendet. Darin werden u. a. das Prüfverfahren, der Prüfstand, die Prüfgase und ihre jeweiligen Konzentrationen beschrieben. Das Prüfverfahren besteht in der Aufnahme von Durchbruchkurven der jeweiligen Prüfgase bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte. Als rohgasseitig einzustellender Volumenanteil sind z. B. 80 ppm_v für Toluol und n-Butan vorgeschrieben. Geprüft wird jeweils mit einem Prüfgas in gereinigter, feuchter Luft. Ziel von Filtertests nach der Norm ISO 11155, Teil 2, ist es, Kfz-Innenraumfilter qualitativ und mit vergleichbaren Ergebnissen zu testen. Über das Filterverhalten im praktischen Einsatz ermöglichen derartige Filtertests allenfalls Prognosen.

Das dynamische Abscheideverhalten von Kfz-Innenraumfiltern wird durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst. Im Einsatz sind die Filter ständig wechselnden Umgebungsbedingungen (Temperatur und relative Luftfeuchte) und Schadstoffkonzentrationen ausgesetzt. Temperaturerhöhungen führen bei dem exothermen Prozess der Adsorption zu schlechterer Abscheidung und eventuell zu Desorptionserscheinungen. In der Praxis beeinflusst der Wasserdampf in der Luft das Adsorptionsergebnis durch das Phänomen der konkurrierenden Adsorption. Oberhalb von relativen Luftfeuchten von 50 % sinkt das Adsorptionsvermögen von Aktivkohle für organische Substanzen deutlich. Kritisch sind selbst Absenkungen von Rohgaskonzentrationen, denn ein Spülen des Filters mit Reinluft führt ebenfalls zu Desorptionserscheinungen. Eine weitere Besonderheit der adsorptiven Kfz-Innenraumfilter ist es, dass es sich um Dünnschichtfilter mit einer minimalen Anzahl von Lagen an Aktivkohlegranulat handelt. Die Adsorptionskapazität ist daraus resultierend gering und es bildet sich keine Massentransfer-Zone aus, die sich durch die Schüttung bewegt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den beschriebenen dynamischen Adsorptionsprozess der organischen Komponenten Toluol und n-Butan jeweils in feuchter Luft an Aktivkohle bei der Kfz-Innenraumfiltration eingehend zu untersuchen. Die beiden Hauptfragestellungen betreffen das Adsorptionsgleichgewicht und die Kinetik. Mit den Parametern, die aus diesen Studien gewonnen werden, wird der Adsorptionsprozess mathematisch beschrieben.

Zur Untersuchung des Adsorptionsgleichgewichtes gehört die Ermittlung und theoretische Beschreibung der Gleichgewichte der jeweils binären Systeme Toluol-Wasserdampf und n-Butan-Wasserdampf an Aktivkohle. Zusätzlich wird die Einkomponentenadsorption der organischen Stoffe und des Wasserdampfes betrachtet. Durch Korrelation der Messdaten mit ausgewählten Isothermengleichungen werden Isothermenscharen für die entsprechenden Umgebungsbedingungen ermittelt. Die Eignung der einzelnen Gleichungen zur Beschreibung der Systeme wird dargestellt. Die Übertragbarkeit von ermittelten Isothermengleichungen von einer Temperatur oder relativen Luftfeuchte auf andere Werte wird untersucht und es werden gegebenenfalls eigene Ansätze hierzu entwickelt. Die Ergebnisse werden anhand von Versuchsdaten einer zweiten Aktivkohle überprüft.

Die zur Beschreibung der Adsorptionskinetik notwendigen Parameter bei variierenden Temperaturen und relativen Luftfeuchten werden aus den experimentellen Ergebnissen mit Hilfe des erweiterten Grenzschichtmodells ermittelt. In Abhängigkeit von der Beladung des Sorbens werden pauschale Stoffübergangskoeffizienten gewonnen, mathematisch beschrieben und analysiert. Die theoretische Überprüfung erfolgt mit Hilfe von empirischen Gleichungen aus der Literatur zum Stoffübergang

an Einzelkörnern und Schüttungen. Die Besonderheiten der Dünnschichtadsorption werden durch zusätzliche Überlegungen zum Einfluss der Schichtdicke auf die Gesamtporosität der Schüttung untersucht. Die Analogie zwischen der erhöhten Porosität an Adsorberwandungen und bei dünnen Schüttungen wird aufgezeigt und ein Ansatz zur Beschreibung des Porositätsverlaufes an Adsorberwandungen wird auf die Gegebenheiten bei der Dünnschichtfiltration übertragen.

Die Experimente werden an einem für diesen Zweck konstruierten Filterprüfstand mit Hilfe der sogenannten Festbettmethode durchgeführt. Damit werden gleichzeitig Gleichgewichtswerte und Daten zur Kinetik gewonnen. Das Feld der Versuchsbedingungen, Temperatur und relative Luftfeuchte, ist so ausgewählt, dass es die Umgebungsbedingungen von Kfz-Innenraumfiltern in der Praxis repräsentiert. Der Auswahl liegen Klimadaten aus Deutschland zugrunde. Die in dieser Arbeit betrachteten Prüfgaskonzentrationen von Toluol und n-Butan (einige wenige bis 80 ppm_v) stellen einen Kompromiss dar zwischen exakter Abbildung der Verhältnisse auf den Straßen und der Begrenzung der jeweiligen Versuchsdauer.

2 Stand des Wissens

2.1 Adsorptive Kfz-Innenraumfiltration

Zur Reduzierung von Allergiebeschwerden werden seit Anfang der neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts Neufahrzeuge zumeist mit Pollenfiltern ausgerüstet. Wenig später wurden Kombinationsfilter angeboten (Bergmann 1995), die zusätzlich gasförmige Schadstoffe aus der zugeführten Luft durch Adsorption zurückhalten. Während zu Beginn fast ausschließlich höherwertige Kraftfahrzeuge mit adsorptiven Filtern ausgestattet wurden, haben sich Kombifilter seit einigen Jahren auch in Mittelklasse- und Kleinwagen durchgesetzt. Das liegt hauptsächlich daran, dass die Ausstattung von Fahrzeugen mit Klimaanlage stark angestiegen ist.

Normen

Um die Qualität von Kfz-Innenraumfiltern vergleichen zu können, wurde 1990 im Auftrag des Deutschen Institutes für Normung e. V. unter der Regie des Fachausschusses für Kraftfahrzeugtechnik (FAKRA) im Verband der Deutschen Automobilindustrie (VDA) ein Normungsausschuss gebildet. 1994 wurde der erste und im März 2006 der zweite Entwurf der Norm DIN 71460, Teil 2, mit dem Titel „Straßenfahrzeuge- Luftfilter für Kraftfahrzeuginnenräume- Teil 2: Prüfung der Gasadsorption von Filtern“ vorgelegt. Einen Überblick über die Normentstehung geben Ilgen und Bittermann 2000. Der Entwurf von 2006 wurde 2009 zurückgezogen, es handelte sich lediglich um eine Übersetzung der internationalen technischen Spezifikation ISO TS 11155, Teil 2, von 2002 mit dem Titel „Road vehicles– Air filters for passenger compartments – Part 2: Test for gaseous filtration“. Mittlerweile liegt die Norm ISO 11155, Teil 2, in der Ausgabe von 2009 vor. Darin und in den beschriebenen Normentwürfen der DIN 71460, Teil 2, werden die Anforderungen an den zu verwendenden Filterprüfstand und das Prüfverfahren beschrieben. Das Prüfverfahren besteht darin, dass einem konditionierten Luftvolumenstrom (23 °C und 50 % relative Luftfeuchte) jeweils ein Prüfgas in vorgegebener Konzentration zugefügt wird. Der Gesamtvolumenstrom passiert das zu prüfende Filter und hinter dem Filter wird die Konzentration des Prüfgases gemessen. Der Versuch wird beendet, wenn die Konzentration hinter dem Filter 95 % des Rohgaswertes erreicht hat. Die Zeit bis zum Erreichen dieses Durchbruchwertes ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal des zu prüfenden Filters.

In der technischen Spezifikation ISO 11155, Teil 2, von 2002 wurde ein optionaler Test zur Bestimmung der Desorption eingeführt. Nach der Durchführung des Durchbruchtests wird die Zuführung des Prüfgases gestoppt, der Filter aber weiter durchströmt und die Konzentration des Prüfgases hinter dem Filter bestimmt. Der Test wird abgebrochen, wenn die Konzentration hinter dem Filter auf weniger als 5 % der Rohgaskonzentration des Durchbruchtests abgefallen ist.

Als Prüfgase sind Toluol und n-Butan als Vertreter von organischen Stoffen festgelegt (Bittermann 1996). Toluol dient als labortauglicher Ersatzstoff für Benzol und Repräsentant der BTX-Stoffe, die im Bereich von Straßen in erhöhtem Maße in der Luft vorliegen (Ogaki et al. 1997). Toluol gehört zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, mit einem Siedepunkt von 110,6 °C bei 1013,25 hPa gehört es zu den schwersiedenden Stoffen. In Wasser ist es nur sehr schwer löslich (470 mg/l bei 20 °C). Es wird angenommen, dass der scheinbare Durchmesser des Toluol-Moleküls in der gleichen Größenordnung wie der von Benzol (6,3 Å) und Phenol (7 Å) liegt. Die Auswahl von n-Butan als Vertreter für Leichtsieder (Normalsiedepunkt 0,5 °C) erfolgte für die Normen aus praktischen Erwägungen hinsichtlich Versuchsdauer und Handhabbarkeit und nicht aufgrund der Tatsache, dass n-Butan ein relevantes Schadgas ist. n-Butan gehört zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen und besitzt gegenüber Toluol eine ca. um den Faktor 5 geringere Wasserlöslichkeit (90 mg/l bei 20 °C). Der effektive Moleküldurchmesser beträgt 430 pm (van Bekkum 1991).

Die vorgegebenen Prüfgaskonzentrationen betragen 80 ppm_V sowohl für Toluol als auch für n-Butan. Diese Werte sind wesentlich höher als in der durchschnittlichen Umgebungsluft. In der Umgebungsluft von Nordrhein-Westfalen lag der Jahresmittelwert-Wert von Toluol im Jahr 2008 nach Angaben des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, NRW (LANUV 2010), im Rhein-Ruhr-Gebiet bei 0,8 ppb, an Verkehrsmessstellen bei 2,1 ppb. Das schweizerische Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft gibt für die Stadt Zürich im Jahr 2008 einen Jahresmittelwert von n-Butan kleiner 1 ppb an (BAFU 2009). Die in den Normen vorgegebenen hohen Prüfgas-Konzentrationen dienen dazu, die benötigten Versuchszeiten zu begrenzen (Klijn et al. 1995).

Veröffentlichungen zum Thema „adsorptive Kfz-Innenraumfiltration“

Die Entwürfe der Norm DIN 71460, Teil 2, werden in der Industrie allgemein anerkannt und angewandt. Nur wenige Ergebnisse sind aus Wettbewerbsgründen in der Literatur veröffentlicht. Der überwiegende Anteil der Autoren ist bei führenden Filterherstellern beschäftigt. Avril 1997, Klijn et al. 1995, Kievit und Klijn 1999, Mohr und Rohde 1995, Rudolph et al. 2000 und Trnetschek 2002 stellen Durchbruchkurven oder Abscheideeffizienzen der Standardprüfgase Toluol und n-Butan unter Normbedingungen dar. Brückner und Rosenberg 1997 beschreiben die Versuchsergebnisse von Filtertests nach dem damaligen Entwurf der Norm DIN 71460, Teil 2, mit n-Butan an vier verschiedenen aufgebauten Kombinationsfiltern. Außerdem wird das Ergebnis eines Adsorptionstests gezeigt, bei dem untersucht wurde, wie vier verschiedene organische Stoffe adsorbieren und es in den sieben Aktivkohle-Schichten des Filters zu Verdrängungserscheinungen kommt.

Von Mitte 2003 bis Ende 2005 wurde an der Universität Duisburg-Essen in Kooperation mit dem Institut für Verfahrenstechnik/ Thermische Verfahrenstechnik

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und dem IUTA e. V., Duisburg, das Projekt „Untersuchung des dynamischen Adsorptionsverhaltens von Dünnschichtfiltern am Beispiel der Kfz-Innenraumfilter“ durchgeführt. Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie durch den Projektträger Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke e. V.“ gefördert. Zwei weitere Projekte im Zusammenhang mit der Kfz-Innenraumfiltration schlossen sich an. Eine Vielzahl von Filterherstellern, Messtechnikfirmen und Automobilfirmen war und ist noch beteiligt. Im Zusammenhang mit diesen Projekten erfolgten folgende thematisch relevante Veröffentlichungen: Schmidt und Sager 2000, Sager et al. 2001a, Sager et al. 2001b, Schmidt et al. 2002, Sager et al. 2005a, Sager et al. 2005b, Sager et al. 2006, Zhang et al. 2006, Sager und Schmidt 2009, Sager und Schmidt 2010.

Es ist bekannt, dass es in Kfz-Innenraumfiltern zur Desorption kommt (Hücker und Vogel 2008). Klijn et al. 1997 zeigen, dass bei der Aufnahme von Durchbruchkurven von n-Butan, Toluol und SO₂ im Neuzustand eines Kfz-Innenraumfilters und nach 30.000 km Fahrleistung keine nennenswerte Einschränkung der Filterleistung zu verzeichnen ist. Das lässt den Schluss zu, dass es zu Desorptionen gekommen ist. Der Kfz-Innenraumfilter wird deshalb auch als Komfort-Filter bezeichnet, weil Schadgase bei kurzfristiger höherer Belastung zunächst adsorbiert und später in Konzentrationen unterhalb der Geruchsschwelle wieder freigesetzt werden. Der Fahrzeuginsasse wird dann zwar nicht komplett vor Schadgasen geschützt, er hat aber das subjektive Gefühl, dass der Filter wirkt und besonders bei Gerüchen in der Außenluft bietet der Filter zusätzlichen Komfort. In neueren Veröffentlichungen wird daher zunehmend die Geruchsminderung in Kfz-Innenraumfiltern thematisiert (Wolff et al. 1999, Wolff 2001, Schmitt et al. 2003, Reinhardt 2006). Von 2006 bis 2008 wurde an der Universität Duisburg-Essen das ebenfalls vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie geförderte Projekt „Untersuchung der adsorptiven Abscheidung von Gerüchen, Stickoxiden, Ozon und Mehrkomponentengemischen an Kfz-Innenraumfiltern“ durchgeführt.

Besonderheiten adsorptiver Kfz-Innenraumfiltration

Bei der adsorptiven Kfz-Innenraumfiltration steht nur sehr begrenzter Einbauraum zur Verfügung (Darnell 1997). Die Filterfläche ist dementsprechend gering, obwohl die Hersteller sie durch Plissieren des Filtermaterials vergrößern. Konfektionierte, plissierte Kfz-Innenraumfilter weisen Filterflächen von ca. 0,17 m² auf. Bei niedriger Lüfterstufe, d. h. bei 120 m³/h, liegt die Anströmgeschwindigkeit bei ungefähr 0,2 m/s. Diese Anströmgeschwindigkeit führt zu Verweilzeiten des Gases in der Aktivkohle-Schicht von wenigen Millisekunden.

Außerdem ist die eingesetzte Aktivkohlemenge sehr gering. Avril 1997 berichtet von Flächengewichten von 400 g_{AK}/m², die als Optimum zwischen Kosten und Nutzen

angesehen werden. Dieser Wert ist auch zum Zeitpunkt der Schriftlegung dieser Arbeit noch aktuell. Das führt bei plissierten Kombifiltern mit ungefähr $0,17 \text{ m}^2$ Filterfläche zu Aktivkohlemassen um die 68 g und extrem dünnen Aktivkohleschichten von ca. 1 mm Höhe. Dadurch steht auch nur eine geringe Adsorptionskapazität zur Verfügung. In älteren Literaturstellen wird von 600 g eingesetzter Aktivkohle berichtet (Hipp-Kalthoff et al. 1995), bei Brückner und Rosenberg 1997 werden Mindestmengen Aktivkohle von 150 g genannt. Reinhardt 1996 berichtet, dass mindestens 100 g Aktivkohle eingesetzt werden müssen, um eine Reduzierung der organischen Gase um 50 % zu erreichen. Zum Vergleich seien die Kennwerte des Aktivkohleadsorber F401 der Gebrüder Trox GmbH, der in der Raumluftechnik eingesetzt wird, genannt: Der Adsorber enthält über 13000 g Aktivkohle. Bei einem Nennvolumenstrom von $1700 \text{ m}^3/\text{h}$ und einer Anströmfläche von ca. $1,44 \text{ m}^2$ führt das auf Anströmgeschwindigkeiten von $0,33 \text{ m/s}$, die Verweilzeit in den 25 mm starken Aktivkohleschichten beträgt jedoch 76 ms.

Entscheidend für die Betrachtung der Adsorptionsvorgänge in Kfz-Innenraumfiltern ist, dass die Umgebungsbedingungen, Temperatur und Luftfeuchte statisch und dynamisch extrem schwanken. Bei starker Sonneneinstrahlung auf das Kraftfahrzeug erreicht die Temperatur der Aggregate leicht über $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Feuchte kann je nach Witterung auch den Sättigungswert erreichen. Relative Luftfeuchten oberhalb von 50 % haben durch das Auftreten von konkurrierender Adsorption starken Einfluss auf das Adsorptionsvermögen. Über entsprechende Messungen zum Einfluss der Temperatur und der Luftfeuchte berichten Jaroszczyk et al. 1994 bereits vor anderthalb Jahrzehnten sowie Klijn et al. 1995 und Radeke et al. 1998. Auch Bräunling 2000 weist darauf hin, dass für vergleichende Filtertests die relative Luftfeuchte und die Temperatur in engeren Toleranzen eingehalten werden müssen, als es der damalige Entwurf der Norm DIN 71460, Teil 2, vorsah. Rudolph et al. 2000 veröffentlichen Ergebnisse zum Temperatur- und Feuchteeinfluss auf die Adsorption von n-Butan. Trnatschek 2002 stellt Durchbruchkurven von n-Butan bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ und variierenden relativen Luftfeuchten bis 70 % dar.

Die Betrachtung der Adsorption für den gewählten Anwendungsfall wird dadurch erschwert, dass die vielfältigen Stoffe, die die Aktivkohleschicht simultan oder sukzessiv durchströmen und dabei mehr oder minder stark adsorbiert werden, beim Übergang zu unbelasteter Luft teilweise wieder desorbieren, wodurch die Dynamik des gesamten Prozesses schwer überschaubar wird.

Die Vielzahl der Einflussfaktoren, die auf den adsorptiven Trennprozess in Kfz-Innenraumfiltern wirkt, und die Dynamik des Prozesses machen systematische Untersuchungen sehr umfangreich und aufwändig, auch wenn sie auf Teilaspekte beschränkt bleiben. Zur theoretischen Beschreibung sind detaillierte Kenntnisse zum Adsorptionsgleichgewicht sowie zur Kinetik des betrachteten Systems zwingend notwendig.

2.2 Adsorptionsgleichgewicht

Zur theoretischen Beschreibung des Adsorptionsprozesses an Kfz-Innenraumfiltern ist die Kenntnis des thermodynamischen Gleichgewichtes des betrachteten Systems notwendig. Im vorliegenden Fall werden zwei jeweils binäre Adsorptionssysteme betrachtet: Toluol und Wasserdampf in Luft an Aktivkohle sowie n-Butan und Wasserdampf in Luft an Aktivkohle.

Die Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichtes bei der Einzelkomponenten-Adsorption erfolgt in der Regel durch Adsorptionsisothermen, die den Zusammenhang zwischen der Beladung X des Adsorbens (in diesem Fall der Aktivkohle) mit dem Partialdruck p_i des jeweiligen Adsorptivs in der Gasphase charakterisieren. Der Verlauf des überwiegenden Teils von Adsorptionsisothermen entspricht einem von fünf Isothermentypen, siehe Abb. 2.1 (nach Brunauer et al. 1940): Die organischen Komponenten n-Butan und Toluol zeigen bei der Einzelkomponenten-Adsorption ein Gleichgewichtsverhalten nach Typ 1, Wasserdampf nach Typ 5, d. h. s-förmig. Bei der in dieser Arbeit betrachteten Mehrkomponenten-Adsorption mit jeweils zwei Komponenten kompliziert sich die Darstellung der Isothermen. Die binären Gleichgewichtsisothermen werden in dieser Arbeit für jede Komponente bei konstantem Partialdruck der zweiten Komponente getrennt dargestellt.

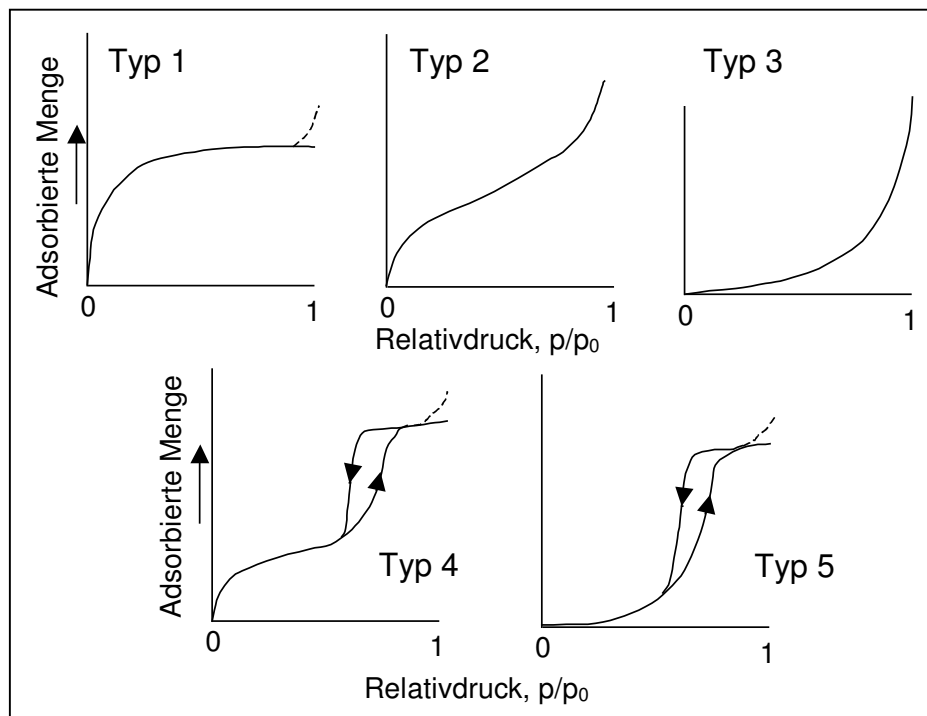


Abb. 2.1: Typen von Adsorptions-Isothermen nach Brunauer et al. 1940

Es existieren viele Theorien zur Beschreibung der Gleichgewichtsisothermen der verschiedenen Typen bei der Einzelkomponenten-Adsorption. Auf diesen bauen zahl-

reiche Ansätze zum Adsorptionsgleichgewicht bei der Mehrkomponenten-Adsorption auf. Die Mehrkomponenten-Adsorption weist dieselben Zusammenhänge wie die Einzelkomponenten-Adsorption auf, ist aber wesentlich komplexer. Mit jeder zusätzlichen Komponente erhält das Gesamtsystem einen weiteren Freiheitsgrad. Da die experimentelle Bestimmung speziell der Mehrkomponenten-Gleichgewichtswerte aufwändig ist, ist es ein Ziel, auf der Basis von einigen experimentell bestimmten Werten und der jeweiligen Isothermengleichung Beladungswerte für weitere Adsorptiv-Konzentrationen zu erhalten. Darüber hinaus wird die Vorausberechnung von Gemischisothermen oder Isothermen bei anderen Temperaturen angestrebt. Da die Vorausberechnung von Gemischisothermen weitgehend auf den Theorien zu den Einzelisothermen beruht, werden die für diese Arbeit relevanten Ansätze kurz vorgestellt. Für jeden Ansatz werden die darauf aufbauenden Theorien zur Mehrkomponenten-Adsorption aufgeführt. Anschließend wird ein Überblick über die in der Literatur veröffentlichten Arbeiten gegeben, die sich mit der binären Adsorption einer organischen Komponente und Wasserdampf an Aktivkohle beschäftigen.

Die verschiedenen Einzelisothermen kann man nach Yang 1987 in drei Gruppen einteilen, basierend auf den Ansätzen nach Langmuir 1916 und 1918, Gibbs 1873 und 1875 und der Potentialtheorie nach Polanyi 1914.

Der Ansatz nach Langmuir, auch als kinetischer Ansatz bezeichnet, basiert auf dem Grundgedanken, dass im dynamischen Gleichgewicht des Systems die Anzahl der adsorbierten Moleküle auf einer Oberfläche genauso groß ist wie die der desorbierten Moleküle. Weitere Annahmen sind, dass jedes adsorbierte Molekül fest an einem Ort gebunden ist, jeder Platz auf der Adsorbensoberfläche nur ein Molekül beherbergt und dass die Oberfläche homogen bezüglich des Vorhandenseins von aktiven Adsorptionszentren ist. Aus den Überlegungen ergibt sich die Adsorptionsisotherme:

$$\frac{X}{X_{mon}} = \frac{b_L \cdot p}{1 + b_L p} \quad (2.2-1)$$

Dabei sind X die Beladung des Adsorbens, X_{mon} die Beladung, die einer monomolekularen Schicht entspricht, und p der Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase. b_L ist die von der Temperatur abhängige Langmuirkonstante

$$b_L(T) = \frac{\alpha}{\beta \sqrt{2\pi MRT}} \exp\left[\frac{E_A}{RT}\right] \quad (2.2-2)$$

Hierin sind α und β die Geschwindigkeitskonstanten der Ad- und Desorption, M die molare Masse, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. E_A ist hier die Aktivierungsenergie für die Desorption, sie entspricht bei der Physisorption aber der Adsorptionsenergie.

Hervorzuheben ist bei der Langmuir-Isothermen, dass der Wert von X/X_{mon} aufgrund der getroffenen Annahmen für hohe p gegen 1 geht. Für niedrige Partialdrücke entspricht die Isotherme dem Henry'schen Gesetz, d. h. es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Beladung und Adsorptiv-Konzentration. Dies ist insbesondere für die Entfernung von Spurenkonzentrationen bedeutsam.

Die Langmuir-Isotherme ist geeignet zur Korrelation von Messwerten bei der Einzelkomponenten-Adsorption, wenn ein Verhalten nach Isothermentyp 1 vorliegt. Ahnert und Heschel 2001 geben an, dass sich mit der Langmuir-Gleichung das Gleichgewicht bei der Einzelkomponenten-Adsorption von Butan bei 30 °C und Partialdrücken um 200 Pa gut beschreiben lässt. Chou und Chiou 1997 verwenden die Langmuir-Isotherme erfolgreich zur Beschreibung des Gleichgewichtes von Cyclohexan und Hexan in Luft an Aktivkohle bei Volumenanteilen von 500 ppm bis 3000 ppm in einem Temperaturbereich von 33,6 bis 76,4 °C. Für Relativdrücke kleiner 0,3 lässt sich nach Brückner und Vartapetjan 1991 auch die Adsorption von Wasserdampf mit der Langmuir-Isotherme beschreiben. Ihre Anwendung wird aber allgemein beschränkt durch die getroffene Annahme der monomolekularen Belegung, die nur für geringe Adsorptiv-Konzentrationen erfüllt wird (Malek und Farooq 1996). Schöllner et al. 1993 stellen fest, dass die Beschreibung des Gleichgewichtes jeweils von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Ethan und Propan an Aktivkohle bei 20, 40 und 60 °C und Dampfdrücken von bis zu 500 kPa mit der Langmuir-Isothermen nicht zufriedenstellend möglich ist. Auch Yu und Neretnieks 1990 konnten Messwerte des Einzelstoffes Toluol an Aktivkohle bei 25 °C (für Partialdrücke zwischen 0,0101 Pa und 10,1 Pa) nicht zufriedenstellend mit der Langmuir-Isotherme anpassen.

Ein Vorteil der Langmuir-Isotherme jedoch ist, dass sie aus dem Ansatz heraus direkt für die Beschreibung der Mehrkomponentenadsorption mit N Komponenten erweiterbar ist. Die Erweiterung von Markham und Benton 1931 führt zu folgender Isothermen-Gleichung:

$$X_i = X_{mon,i} \cdot \frac{b_{L,i} \cdot p_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_{L,j} \cdot p_j} \quad (2.2-3)$$

Dabei ist X_i die Beladung des Adsorbens mit der Komponente i , $X_{mon,i}$ ist die Beladung mit Komponente i , wenn eine monomolekulare Adsorptionsschicht vorliegt, und $b_{L,i}$ ist die jeweilige Langmuirkonstante der Komponente i . Aus Gründen der thermodynamischen Konsistenz muss $X_{mon,i}$ für alle Komponenten gleich groß sein. Die Markham-Benton-Isotherme ist nur für Systeme gültig, bei denen die adsorbierte Phase die Eigenschaften einer idealen Lösung mit den Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i = 1$ besitzt.

Bei der praktischen Anwendung werden die Parameter der Markham-Benton-Isotherme durch Korrelation aus Mehrkomponenten-Versuchsdaten bei der entsprechenden Temperatur ermittelt. Nach Scholl et al. 1991 und Kast 1988 soll es in seltenen Fällen möglich sein, die entsprechenden Parameter der Einzelkomponenten-Isothermen für die Berechnung mit der Markham-Benton-Gleichung zu nutzen. Nach Yang 1987 wird die Markham-Benton-Isotherme häufig im Rahmen von dynamischen Adsorberberechnungen verwendet, weil sie mathematisch einfach handhabbar ist. Veröffentlichungen, welche die Verwendung der Markham-Benton-Isotherme für binäre Systeme aus einer organischen, nicht wasserlöslichen Komponente und Wasserdampf an Aktivkohle beschreiben, liegen nicht vor.

Auf dem kinetischen Ansatz von Langmuir basieren auch zahlreiche Modifikationen der Langmuir-Isothermen, z. B. die Langmuir-Freundlich-Isotherme nach Sips 1948. Neitsch et al. 1999 verwendeten zwar die erweiterte Langmuir-Freundlich-Isotherme zur Beschreibung des Adsorptionssystems aus n-Butan und Wasserdampf an Aktivkohle bei 43 % relativer Luftfeuchtigkeit (die Temperatur wurde nicht spezifiziert), konnten aber kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielen.

Ebenfalls auf einem kinetischen Ansatz basiert die Dubinin-Serpinsky-Isotherme (D-S-Isotherme), die von Dubinin und Serpinsky 1981 zur Beschreibung der Einzelkomponenten-Adsorption speziell von Wasserdampf vorgeschlagen wurde. Dubinin und Serpinsky 1981 postulieren die Adsorption der polaren Wassermoleküle an Primärzentren der Adsorbens-Oberfläche. Die Primärzentren sind Oberflächengruppen, die Sauerstoff enthalten. Es wird davon ausgegangen, dass sie in den Mikroporen angesiedelt sind. Die an Primärzentren gebundenen Wasserdampfmoleküle bilden die Sekundärzentren, an denen weitere Wasserdampfmoleküle über Wasserstoffbrücken gebunden werden können. Dabei kommt es zur Bildung von Clustern, die bei entsprechenden Wasserdampfdrücken zusammenwachsen können. Die Gleichung der Dubinin-Serpinsky-Isotherme lautet:

$$X = \frac{-\frac{1}{k_{DSe}} \left(\frac{1}{\frac{k_{ads}}{k_{des}} \frac{p}{p_0}} + k_{DSe} X_0 - 1 \right) + \sqrt{\frac{1}{k_{DSe}^2} \left(\frac{1}{\frac{k_{ads}}{k_{des}} \frac{p}{p_0}} + k_{DSe} X_0 - 1 \right)^2 + \frac{4X_0}{k_{DSe}}}}{2}. \quad (2.2-4)$$

Dabei sind k_{ads} und k_{des} die Geschwindigkeitskonstanten für die ablaufenden Ad- und Desorptionsprozesse. k_{DSe} stellt ein Maß für die Geschwindigkeit dar, mit der die Anzahl der Sekundärzentren aufgrund des begrenzten Adsorptionsvolumens abnimmt. X_0 ist die Beladung an den Primärzentren und p_0 der Sättigungsdampfdruck.

In der Literatur wird die Anwendung eher kritisch beschrieben: Brückner und Vartapetjan 1991 berichten, dass die Wasserdampfadsorption an zwei Aktivkohlen und Relativdrücken kleiner als 0,3 mit der D-S-Isotherme nicht zufriedenstellend zu beschreiben ist. Huggahalli und Fair 1996 kritisieren, dass die Parameter der D-S-Isotherme nicht einfach bestimmbar sind und zum anderen ihre physikalische Bedeutung nicht ausreichend beschrieben sei. Neitsch et al. 2001 können ebenfalls keine zufriedenstellende Anpassung ihrer Messdaten für Wasserdampf an Aktivkohle mit der D-S-Isotherme erzielen. Nastaj und Ambrozek 2001 geben die D-S-Isotherme in der folgenden Form an:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{v_w}{P_1 \cdot \rho_w \cdot \left(\frac{P_2}{\rho_w} + v_w \right) \cdot \left(\frac{1}{\rho_w} - P_3 \cdot v_w \right)}. \quad (2.2-5)$$

Darin wird die Abhängigkeit des Relativdruckes p/p_0 von dem spezifischen adsorbierten Wasservolumen v_w betrachtet. Statt der Beladung wird das spezifische adsorbierte Wasservolumen verwendet, das ist das pro Masseneinheit des Adsorbens adsorbierte Volumen v_w des Wassers. Neben der Wasserdichte ρ_w werden die übrigen Einflussgrößen zu drei Parametern P_1 bis P_3 zusammengefasst.

Der Gibbs-Ansatz basiert auf Überlegungen von Gibbs 1873 und 1875 zur Thermodynamik von Grenzflächen. Die Hauptannahme ist, dass die adsorbierte Phase als zweidimensional angesehen wird und damit die grundlegenden Gleichungen der klassischen Thermodynamik angewendet werden können. Darauf bauen die Modelle der adsorbierten Lösung zur Beschreibung des Mehrkomponenten-Gleichgewichtes auf: die Theorie der ideal adsorbierten Lösung für homogene Oberflächen nach Myers und Prausnitz 1965, die Theorie der ideal adsorbierten Lösung für heterogene Oberflächen nach Hoory und Prausnitz 1967 und die Theorie der realen adsorbierten Lösung nach Costa et al. 1981. Für die vorliegende Arbeit können diese Modelle zur Beschreibung der Gemischadsorption nicht erfolgreich verwendet werden, weil die Adsorptive Toluol und n-Butan beide nicht wasserlöslich sind und mit dem Wasser in der adsorbierten Phase keine Lösung bilden.

Ausgehend von dem Gibbs-Ansatz haben Talu und Meunier 1996 die folgende Gleichung für Adsorptionsisothermen des Typs 5 nach Brunauer et al. 1940 entwickelt

$$p = \frac{H\psi}{(1 + K\psi)} \cdot \exp\left(\frac{\psi}{N_\infty}\right). \quad (2.2-6)$$

Dabei ist H die Henry-Konstante, K die Reaktionskonstante, die die Cluster-Bildung in den Mikroporen beschreibt, N_∞ die Menge adsorbierten Wassers bei Sättigung. ψ wird durch

$$\psi = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot K \cdot \zeta}}{2 \cdot K} \quad (2.2-7)$$

und ζ durch

$$\zeta = \frac{N_{\infty} \cdot N}{N_{\infty} - N} \quad (2.2-8)$$

beschrieben. N ist die auf die Adsorbensmasse bezogene adsorbierte Wassermenge, die im Gleichgewicht zu dem Partialdruck p des Wasserdampfes steht. Mit H , K und N_{∞} besitzt die Adsorptionsisotherme drei Parameter. Talu und Meunier 1996 testeten die Isothermengleichung durch Anwendung an mehreren Datensätzen zur Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle aus der Literatur mit gutem Ergebnis. In einem Übersichtsartikel über die Wasserdampfadsorption an Aktivkohle von Mowla 2000 wird angegeben, dass sowohl die Isothermengleichung nach Talu und Meunier 1996 als auch die D-S-Isotherme (Gl. 2.2-4) experimentelle Daten zum Adsorptionsgleichgewicht von Wasserdampf an Aktivkohle zufriedenstellend beschreiben.

Die Potentialtheorie nach Polanyi 1914 beruht auf der Vorstellung, dass eine Beziehung zwischen dem Potentialfeld A eines Adsorbens (darstellbar durch Equipotentiallinien) und dem gasförmigen Volumen darüber existiert und, dass der Raum zwischen zwei Bereichen der Adsorbens-Oberfläche mit gleichem Potential in Beziehung zu einem bestimmten adsorbierten Volumen steht. Demzufolge besteht auch eine Beziehung zwischen dem pro Masseneinheit des Adsorbens adsorbierten Volumen v und dem Potential A

$$v = f(A). \quad (2.2-9)$$

Diese Beziehung wird charakteristische Kurve des Systems genannt, da sie nur vom System aus Adsorbens und Adsorptiv abhängt. Es wird angenommen, dass sie unabhängig von der Temperatur ist, solange die Adsorptionskräfte von der Temperatur unabhängige Dispersionskräfte sind. Die Bestimmung der charakteristischen Kurve erfolgt empirisch.

Gl. 2.2-9 wird folgendermaßen in die normale Darstellungsform einer Isothermengleichung gebracht: Das spezifische adsorbierte Volumen v wird mit Hilfe der spezifischen adsorbierten Molmenge n und dem molaren Volumen der adsorbierten Komponente \tilde{v} ausgedrückt $v = n\tilde{v}$. Um das Adsorptionspotential A mit dem Adsorptivdruck p in Verbindung zu bringen, setzt man es in Beziehung zu der isothermen Kompression des Gases von dem Gasdruck auf den Sättigungsdruck zur Verflüssigung p_0 im Volumen V . Geht man dabei von einem idealen Gas aus, erhält man

$$A = \int_p^{p_0} V dp = RT \ln \frac{p_0}{p}. \quad (2.2-10)$$

Die Isothermen, die auf der Potentialtheorie beruhen, eignen sich zur Beschreibung der Mehrschichtenadsorption auf energetisch nicht gleichförmigen Oberflächen. Sie werden eingesetzt für Systeme, bei denen mit Porenfüllung oder Kapillarkondensation zu rechnen ist, wie z. B. bei Aktivkohle.

Speziell für kohlenstoffhaltige Adsorbentien mit heterogener Oberfläche und größerer Porenweitenverteilung wurde von Dubinin und Astakhov 1971 die charakteristische Gleichung

$$v = v_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E_0 \beta_A} \right)^m \right] \quad (2.2-11)$$

vorgeschlagen. v_0 ist dabei das maximale spezifische Volumen, das der adsorbierten Phase zur Verfügung steht. E_0 steht für eine charakteristische Energie des Adsorbens. β_A bezeichnet einen Affinitätskoeffizienten, der die Polarisierbarkeit der adsorbierten Phase charakterisiert. Der Exponent m wird als Maß für die Heterogenität des Systems betrachtet. Er gibt zwar keinen Aufschluss darüber, wodurch die Heterogenität verursacht wird, gilt aber als makroskopisches Maß für die Schärfe der Mikroporenverteilung. Gl. 2.2-11 führt bei idealer Gasphase zusammen mit Gl. 2.2-10 auf die Dubinin-Astakhov-Isotherme (D-A-Isotherme)

$$v = v_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{R \cdot T}{E_0 \beta_A} \cdot \ln \frac{p_0}{p} \right)^m \right]. \quad (2.2-12)$$

Der Exponentialfaktor m liegt abhängig vom Adsorbens und Adsorptiv ungefähr zwischen 1,5 und 7 (Linders 1999). Hat m den Wert 2, geht die D-A-Isotherme in die Dubinin-Radushkevich-Isotherme (D-R-Isotherme) nach Dubinin und Radushkevich 1947 über. Wird der Term $RT/E_0\beta_A$ zu einem Parameter P_2 zusammengefasst, handelt es sich bei der D-A-Isotherme mit $v_0 = P_1$ und $m = P_3$ um eine Gleichung mit drei, bei der D-R-Isotherme um eine Gleichung mit zwei Parametern:

$$\text{D-A} \quad v = P_1 \cdot \exp \left[- \left(P_2 \cdot \ln \frac{p_0}{p} \right)^{P_3} \right], \quad (2.2-13)$$

$$\text{D-R} \quad v = P_1 \cdot \exp \left[- \left(P_2 \cdot \ln \frac{p_0}{p} \right)^2 \right]. \quad (2.2-14)$$

Bei Adsorptiv-Partialdrücken, die gegen null streben, erfüllt die D-A-Isotherme nicht das Henry-Gesetz.

In der Literatur wurde die gute Eignung der D-R-Isothermen für folgende für diese Arbeit relevanten Einzelkomponenten-Adsorptionen beschrieben: n-Butan an Aktivkohle mit Konzentrationen zwischen 20 und 400.000 ppm (Neitsch et al. 1999), für Konzentrationen um 2000 ppm bei 30 °C (Ahnert und Heschel 2001), Toluol an Aktivkohle bei 25 °C und Partialdrücken von 0,0101 bis 10,1 Pa (Yu und Neretnieks

1990). Schöllner et al. 1993 geben an, dass die D-A-Isotherme zur Beschreibung des Gleichgewichtes von Propan an Aktivkohle bei 20, 40 und 60 °C und Dampfdrücken von bis zu 500 kPa in Kombination mit der Henry-Isothermen für kleinere Partialdrücke noch besser als die D-R-Isotherme geeignet ist. Yu und Neretnieks 1990 stellen fest, dass Isothermenmesswerte von Toluol an Aktivkohle bei 25 °C und Partialdrücken von 0,0101 bis 10,1 Pa mit der D-A-Isothermengleichung noch besser als mit der D-R-Isothermengleichung beschrieben werden können. Weiterhin berichten Kim et al. 2001 über die gute Eignung der D-A-Isotherme zur Gleichgewichts-Beschreibung von Toluol an zwei Aktivkohlen bei 25, 35 und 45 °C. Nach Neitsch et al. 1999 und 2001 und Stoeckli et al. 1994 liefert die D-A-Isotherme auch gute Ergebnisse für die Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle.

Zur Beschreibung des binären Gleichgewichtes einer organischen, nicht wasserlöslichen Komponente und Wasserdampf an Aktivkohle werden Isothermen, die auf der Potentialtheorie beruhen und den Einfluss des Mikroporenvolumens in den Vordergrund stellen, von Doong und Yang 1987, Linders 1999, Linders et al. 2001, Nastaj und Ambrozek 2001 verwendet.

Linders 1999 und Linders et al. 2001 nehmen eine voneinander unabhängige Koadsorption der beiden Komponenten an; die organische Komponente adsorbiert in dem Teil des Mikroporenvolumens, das nicht mit Wassermolekülen belegt ist. Zur Beschreibung des Gleichgewichtes der organischen Komponente in der Mischung wird in deren Einzel-Isotherme das maximal adsorbierbare Volumen v_0 um den Wert des adsorbierten Wasservolumens vermindert. Die vorgenannten Autoren arbeiten mit dem binären System Hexafluoropropen/Wasserdampf an Aktivkohle bei 30 °C, einer relativen Luftfeuchte von 60 % und einem Hexafluoropropen-Partialdruck bis maximal 88,7 kPa.

Nastaj und Ambrozek 2001 geben für binäre Systeme aus einer nicht wasserlöslichen organischen Komponente und Wasserdampf an Aktivkohle eine Berechnungsmethode an, die der von Linders 1999 ähnelt. Zur Beschreibung der Adsorption der reinen organischen Komponente wird die D-A-Isotherme, für die Wasseradsorption die Dubinin-Serpinsky-Isotherme verwendet. Der Wert des maximal adsorbierbaren Volumens in der D-A-Isotherme für die organische Komponente bei der Gemischadsorption wird berechnet aus

$$v_{oM} = v_0 - (v_W - \Delta v). \quad (2.2-15)$$

Dabei ist v_0 das maximal adsorbierbare Volumen der organischen Komponente bei der Einzelkomponentenadsorption. v_W ist das adsorbierte Wasservolumen bei Einzelkomponentenadsorption und Δv wird berechnet mit

$$\Delta v = (v_o + v_w) \left[1 - \log \left(\frac{p}{p_w + p} \right) \log \left(\frac{p_{ow}}{p_o + p_{ow}} \right) \right]. \quad (2.2-16)$$

Darin sind p und p_o der Partialdruck und der Sättigungsdampfdruck der organischen Komponente, p_w und p_{ow} der Dampfdruck und der Sättigungsdampfdruck des Wasserdampfes. Δv wird als das adsorbierte Wasservolumen verstanden, das durch die organische Komponente bei der Gemischadsorption verdrängt wird. Nastaj und Ambrozek 2001 überprüfen die Methode mit Messwerten des Systems Toluol/Wasserdampf an Aktivkohle bei 30 °C. Der Toluol-Partialdruck umspannt den Bereich zwischen 5 und ca. 100 Pa. Es werden relative Feuchten von 55 und 90 % untersucht. Zur Beschreibung des Toluolgleichgewichtes liefert die Methode zufriedenstellende Ergebnisse.

Bei Doong und Yang 1987 werden zur Beschreibung der Einzelisothermen stoffspezifisch modifizierte D-R-Isothermen verwendet. Bei sonst ähnlicher Vorgehensweise sind bei diesem Ansatz mehr Parameter zu bestimmen.

Der Stand des Wissens zur Mehrkomponentenadsorption und ihrer Vielzahl von Berechnungsmodellen und Beschreibungsmethoden ist bereits von Scholl et al. 1991 detailliert dargestellt worden. Für den vorliegenden Fall der Koadsorption einer organischen, nicht wasserlöslichen Komponente und Wasserdampf an Aktivkohle kommen davon aber, wie oben beschrieben, nur die wenigsten in Frage. Die Adsorption einer organischen, nicht wasserlöslichen Komponente in feuchter Luft an Aktivkohle wird in der Literatur nur in wenigen Veröffentlichungen thematisiert: Appel 1998, Doong und Yang 1987, Eissmann und LeVan 1993, Linders 1999, Linders et al. 2001, Nastaj und Ambrozek 2001, Nastaj et al. 2006, Okazaki et al. 1978, Neitsch et al. 1999, Neitsch 2006, Russel und LeVan 1997.

Eissmann und LeVan 1993 beschreiben die Ergebnisse einer experimentellen Studie zur binären Adsorption der beiden organischen Stoffe 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan mit Wasserdampf an Aktivkohle. Die Ergebnisse werden diskutiert und mit weiteren veröffentlichten Ergebnissen verglichen.

Doong und Yang 1987, Linders 1999, Linders et al. 2001 und Nastaj und Ambrozek 2001 benutzen, wie bereits dargestellt, einfach handzuhabende Methoden, die auf der Verwendung von Einzel-Isothermen beruhen, die ihrerseits aus der Potentialtheorie abgeleitet sind. Mit dieser Vorgehensweise konnten die Isothermenmesswerte, die im Rahmen der vorgestellten Arbeit ermittelt wurden, zufriedenstellend beschrieben und auf andere Gemischzusammensetzungen und Temperaturen übertragen werden. Andere Ansätze werden der Vollständigkeit halber im Folgenden kurz beschrieben.

Okazaki et al. 1978 haben eine Methode zur Berechnung von Gemischisothermendaten entwickelt, die jedoch die Kenntnis einer Vielzahl von Daten und Zusammen-

hängen voraussetzt: die Einzelisothermen, die Flüssigphasenisothermen der organischen Substanzen, die Gleichgewichtsdaten zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht, Daten zum Porenvolumen und zur Oberflächenverteilung. Die Überprüfung der Methode erfolgte unter anderem für das Gemisch aus Toluol (Volumenanteil 49 ppm bis 415 ppm) und Wasserdampf (relative Luftfeuchte 74 % und 64 %) in Luft oder Stickstoff als Trägergas mit sehr gutem Ergebnis. Das Verfahren nach Okazaki et al. 1978 wird auch von Doong und Yang 1987 als sehr gut beurteilt, aber für praktische Anwendungen als zu aufwändig angesehen.

Bei der von Appel 1998 entwickelten Virial-Mischungskoeffizienten-Methode, die auf dem Ansatz von Gibbs beruht, werden Mehrkomponenten-Isothermen mit Hilfe von Einzelisothermen und Virialmischungstermen berechnet. Appel 1998 verwendet die Methode zur Ermittlung des Gleichgewichtes für das System n-Hexan und Wasserdampf an Aktivkohle. Der Vergleich der so berechneten Werte mit Messwerten von Rudisil et al. 1992 zeigt bei 25 °C gute Übereinstimmung. Auch Nastaj et al. 2006 verwenden die Virialzustandsgleichung und berechnen binäre Gleichgewichte mit Hilfe der Einzelisothermen für das System Toluol-Wasserdampf bei 40 °C, 50 % relativer Luftfeuchte und Toluol-Partialdrücken zwischen 25,66 und 128,30 Pa. Der mittlere relative Fehler der Vorausberechnung zu den Messwerten liegt für die Komponente Toluol bei 4,03 %.

Neitsch et al. 1999 untersuchten das System n-Butan/Wasserdampf an Aktivkohle (43 % relative Luftfeuchte, keine Temperaturangabe). Die Verwendung der erweiterten Langmuir-Freundlich-Isotherme auf der Basis von Einzelisothermenparametern führte zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis.

Die rein korrelative Methode von Russel und LeVan 1997 basiert auf der Annahme, dass die Gemischbeladungen im binären System im Zusammenhang mit den Einzeladsorptionsbeladungen stehen. Die Gemischbeladungen werden aus experimentellen Daten der Einzelkomponenten-Adsorption bestimmt:

$$n_i = n_i^0 \left(1 - \frac{n_w}{n_w^\infty} \right)^{l_1} \quad (2.2-17)$$

und

$$n_w = n_w^0 \left(1 - \frac{n_i}{n_i^\infty} \right)^{l_2} . \quad (2.2-18)$$

Darin ist n_i die molare Beladung des Adsorbens mit der organischen Komponente i bei einem bestimmten Partialdruck p_i im Gemisch, n_i^0 ist die entsprechende molare Beladung bei der Einzelkomponenten-Adsorption und n_i^∞ ist die maximale molare Beladung des Adsorbens mit der organischen Komponente. Der Index w steht für die Komponente Wasserdampf. Die Exponenten l_1 und l_2 berücksichtigen die Verdrängung einer Komponente durch die andere und werden durch Korrelation aus

experimentellen Daten bestimmt. Die Ausdrücke in den Klammern geben jeweils den Porenvolumenanteil an, der nicht von der anderen Komponente belegt wird. Russel und LeVan 1997 untersuchten zwei binäre Systeme, Propan/Wasserdampf und Ethan/Wasserdampf an Aktivkohle, bei 25 °C und 50 % relativer Feuchte und Partialdrücken von Ethan und Propan jeweils zwischen 4 Pa und 100 kPa. Der Vergleich der Messwerte mit Werten, die mit der korrelativen Methode bestimmt wurden, ergibt eine lediglich qualitative Übereinstimmung.

Der Ansatz von Chou und Chiou 1997 ist ebenfalls empirisch. Auf der Basis von Messwerten zum Adsorptionsgleichgewicht von Cyclohexan und Hexan in feuchter Luft ermittelten sie folgende Gleichung zur Übertragung von Einzel-Isothermen auf andere relative Feuchten φ :

$$\frac{X(p, \varphi)}{X(p, \varphi = 0)} = 1 - k_{cc1} \cdot \varphi^{1/n_{cc2}}. \quad (2.2-19)$$

Die zwei Parameter k_{cc1} und n_{cc2} , müssen für das jeweilige Adsorptionssystem durch Korrelation mit Messwerten bestimmt werden.

2.3 Adsorptionskinetik

Die Adsorptionskinetik beschreibt die Geschwindigkeit, mit welcher der Adsorptionsprozess eines bestimmten Adsorptionssystems abläuft. Einen Überblick zur Adsorptionskinetik geben unter anderen Bathen und Breitbach 2001, Do 1998, Kast 1988, Timofejew 1967, Tien 1994 und Yang 1987.

Der Adsorptionsvorgang kann grob in drei Schritte aufgeteilt werden. Zuerst wird das Adsorptiv durch die Grenzschicht, die das Adsorbenspartikel umgibt, durch Diffusion zu dessen äußerer Oberfläche transportiert (Filmdiffusion). Dann wird es durch verschiedene Diffusionsprozesse im Inneren des Korns weitertransportiert (Korndiffusion). Es folgt zuletzt die eigentliche Adsorption auf der inneren Oberfläche des Adsorbens. Die Zeit hierfür liegt nach Bratzler 1944 bei ungefähr 10^{-5} s und ist damit für Kinetikbetrachtungen nicht weiter relevant. Auch de Boer 1953 sowie Bathen und Breitbach 2001 geben an, dass die Zeit, die dieser Schritt in Anspruch nimmt, vernachlässigt werden kann.

2.3.1 Transport durch die das Adsorbenspartikel umgebende Grenzschicht

Folgender Ansatz, der auf Newton zurückgeht, beschreibt den Stofftransport durch die Grenzschicht von Adsorbenspartikeln (siehe z. B. Ripperger 1982):

$$\dot{m} = k_g \cdot a \cdot (c - c_R). \quad (2.3-1)$$

Darin sind \dot{m} die durch die Grenzschicht transportierte Adsorptivmasse, a die äußere Oberfläche des Adsorbens, c die Adsorptivkonzentration in der Gasphase und c_R die Adsorptivkonzentration am äußeren Rand des Adsorbenspartikels. Der Stoffübergangskoeffizient k_g , der den Stofftransport durch die Grenzschicht beschreibt, wird

durch Analogiebetrachtungen zwischen Wärme- und Stofftransport über die Sherwood-Zahl

$$Sh = k_g \cdot \frac{d_k}{D} \quad (2.3-2)$$

bestimmt. D ist der Diffusionskoeffizient des Adsorptivs und d_k eine geeignete Adsorbenspartikelabmessung, wie z. B. der Adsorbenskorndurchmesser.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in Gemischen mit 2 Adsorptiven, die in geringer Konzentration in Luft als Trägergasstrom vorliegen, kann nach Kast 1988 näherungsweise der Diffusionskoeffizient des jeweiligen Adsorptivs in Luft verwendet werden. Der binäre Diffusionskoeffizient D_{AB} eines Stoffes A in einem Gemisch mit dem Stoff B, z. B. trockener Luft, kann nach der Theorie von Chapman-Enskog (Chapman und Cowling 1970) ermittelt werden gemäß

$$D_{AB} = \frac{1,86 \cdot 10^{-3} \cdot T^{1,5} \cdot \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{\frac{1}{2}}}{p \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega} \quad (2.3-3)$$

Die Größe σ_{AB} ist der mittlere Kollisionsdurchmesser, der im binären Fall durch das arithmetische Mittel der Einzelkollisionsdurchmesser σ_A und σ_B berechnet wird. Werte für Einzelkollisionsdurchmesser von Butan, Luft und Wasser und weiterer Stoffe sind tabelliert (Hirschfelder et al. 1964). Werte für Toluol können z. B. Nasehzadeh et al. 2002 entnommen werden. Ω ist das dimensionslose Kollisionsintegral. Zahlenwerte sind in Abhängigkeit von ε_{AB} und T ebenfalls veröffentlicht, z. B. in Cussler 1984. Die Interaktionsenergie ε_{AB} wird als das geometrische Mittel aus den Einzelenergien ε_A und ε_B berechnet. Werte für ε_A und ε_B sind ebenfalls in Cussler 1984 angegeben. Werden die Temperatur T in Kelvin, der Druck p in atm und der mittlere Kollisionsdurchmesser σ_{AB} in Å berücksichtigt, hat der berechnete Diffusionskoeffizient D_{AB} die Einheit cm^2/s statt m^2/s . Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach der Chapman-Enskog-Theorie wird eingeschränkt dadurch, dass nicht für alle Gase Werte für σ_{AB} und ε_{AB} vorliegen. Für die in dieser Arbeit betrachteten Stoffe gilt diese Einschränkung jedoch nicht.

Neben der Gleichung von Chapman-Enskog werden zur Bestimmung von binären Diffusionskoeffizienten bei niedrigem Druck häufig empirische Gleichungen verwendet. Ein Beispiel hierfür ist die Gleichung gemäß Fuller et al. 1966

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1,75} \cdot 1,013 \cdot \left[\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right]^{\frac{1}{2}}}{p \cdot \left[\left(\sum v_A \right)^{\frac{1}{3}} + \left(\sum v_B \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (2.3-4)$$

Darin ist die Temperatur T in Kelvin und der Druck p in bar berücksichtigt, v_A und v_B sind die dimensionslosen Diffusionsvolumina. Sie können mit Werten von Fuller et al.

1966 für verschiedene Atome und Atomstrukturen berechnet werden. Für einige einfache Moleküle werden ebenfalls Werte angegeben.

Zur Beschreibung der Diffusionskoeffizienten in einem Dreistoffgemisch ergibt sich eine 2 x 2-Matrix mit den ternären Diffusionskoeffizienten D_{11} , D_{12} , D_{21} und D_{22} . Zur Berechnung von ternären Diffusionskoeffizienten in stark verdünnten Gemischen idealer Gase gibt Cussler 1984 folgende Methode an. Die binären Diffusionskoeffizienten \mathcal{D}_{12} , \mathcal{D}_{13} und \mathcal{D}_{23} werden mit Hilfe der Chapman-Enskog-Theorie, Gl. 2.3-3 bestimmt. Die ternären Diffusionskoeffizienten D_{11} , D_{12} , D_{21} und D_{22} werden gemäß

$$\begin{aligned} D_{11} &= \left[\frac{\frac{y_1}{\mathcal{D}_{12}} + \frac{y_2 + y_3}{\mathcal{D}_{23}}}{\frac{y_1}{\mathcal{D}_{12}\mathcal{D}_{13}} + \frac{y_2}{\mathcal{D}_{12}\mathcal{D}_{23}} + \frac{y_3}{\mathcal{D}_{13}\mathcal{D}_{23}}} \right] \\ D_{12} &= \left[\frac{y_1 \cdot \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{13}} - \frac{1}{\mathcal{D}_{12}} \right)}{\frac{y_1}{\mathcal{D}_{12}\mathcal{D}_{13}} + \frac{y_2}{\mathcal{D}_{12}\mathcal{D}_{23}} + \frac{y_3}{\mathcal{D}_{13}\mathcal{D}_{23}}} \right] \\ D_{21} &= \left[\frac{y_2 \cdot \left(\frac{1}{\mathcal{D}_{23}} - \frac{1}{\mathcal{D}_{12}} \right)}{\frac{y_1}{\mathcal{D}_{12}\mathcal{D}_{13}} + \frac{y_2}{\mathcal{D}_{12}\mathcal{D}_{23}} + \frac{y_3}{\mathcal{D}_{13}\mathcal{D}_{23}}} \right] \\ D_{22} &= \left[\frac{\frac{y_1 + y_3}{\mathcal{D}_{13}} + \frac{y_2}{\mathcal{D}_{12}}}{\frac{y_1}{\mathcal{D}_{12}\mathcal{D}_{13}} + \frac{y_2}{\mathcal{D}_{12}\mathcal{D}_{23}} + \frac{y_3}{\mathcal{D}_{13}\mathcal{D}_{23}}} \right] \end{aligned} \quad (2.3-5)$$

mit den binären Diffusionskoeffizienten \mathcal{D}_{12} , \mathcal{D}_{13} und \mathcal{D}_{23} und den Molanteilen y_1 , y_2 und y_3 berechnet.

In ingenieurtechnischen Anwendungen wird die Anwendung der mathematisch komplexen Matrizen mit Diffusionskoeffizienten gerne vermieden, und einige pseudo-binäre Ansätze mit effektiven Diffusionskoeffizienten für einzelne Gemischkomponenten $D_{i,eff}$ wurden entwickelt. Dabei wird auf die Vorstellung aufgebaut, dass die Diffusionsrate einer Komponente i nur mit dem Gradienten der Konzentration der Komponente i und dem effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{i,eff}$ beschrieben werden kann. Taylor und Krishna 1993 führen folgende Ansätze zur Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{i,eff}$ in 3-Stoff-Gemischen auf.

Für den Fall, dass eine Komponente i durch zwei andere stationäre Gase diffundiert, gibt Wilke 1950 zur Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten die Gl. 2.3-6

$$D_{i,eff} = \frac{(1 - y_i)}{\sum_{j=1, j \neq i}^3 \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (2.3-6)$$

an.

Nach Burghardt und Krupiczka 1975 ist

$$\frac{1}{D_{i,eff}} = \frac{y_i}{D_{i3}} \sum_{j=1, j \neq i}^3 \frac{y_j}{D_{ij}}. \quad (2.3-7)$$

Im Ansatz von Kato et al. 1981 werden die effektiven Diffusionskoeffizienten den diagonalen Komponenten der Matrix der ternären Diffusionskoeffizienten gleichgesetzt

$$D_{i,eff} = D_{ii}. \quad (2.3-8)$$

Der Stofftransportkoeffizient durch die ein Korn umgebende Grenzschicht k_g ist abhängig von der Form und den Dimensionen des umströmten Korns oder der durchströmten Schüttung, dem strömenden Fluid, der Art des Adsorptivs und der Anströmgeschwindigkeit.

Die Berechnung der Sherwood-Zahl Sh für eine durchströmte Kugelschüttung kann in Analogie von Stoff- zu Wärmetransport nach Gnielinski 1978 und 1982 durchgeführt werden mit

$$Sh = f_a \cdot Sh_{Einzelkugel}, \quad (2.3-9)$$

$$f_a = 1 + 1,5 \cdot (1 - \varepsilon), \quad (2.3-10)$$

$$Sh_{Einzelkugel} = 2 + \sqrt{Sh_{lam}^2 + Sh_{turb}^2}, \quad (2.3-11)$$

$$Sh_{lam} = 0,664 \cdot Re_\varepsilon^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \text{ und} \quad (2.3-12)$$

$$Sh_{turb} = \frac{0,037 \cdot Re_\varepsilon^{0,8} \cdot Sc}{1 + 2,443 \cdot Re_\varepsilon^{-0,1} \cdot (Sc^{2/3} - 1)}. \quad (2.3-13)$$

Die Sherwood-Zahl für die Schüttung wird aus der Sherwood-Zahl für eine Einzelkugel $Sh_{Einzelkugel}$ und einem Anordnungsbeiwert f_a berechnet. In diesen geht die Porosität der Schüttung ε ein. Die Sherwood-Zahl für eine Einzelkugel $Sh_{Einzelkugel}$ wird aus dem laminaren und turbulenten Anteilen Sh_{turb} und Sh_{lam} berechnet. Re_ε ist die Reynolds-Zahl in Schüttungen

$$Re_\varepsilon = \frac{u d_K}{\varepsilon \nu} \quad (2.3-14)$$

mit der Anströmgeschwindigkeit u , der kinematischen Viskosität ν und der Porosität der Schüttung ε . Sc ist die Schmidt-Zahl

$$Sc = \frac{\nu}{D}. \quad (2.3-15)$$

Gln. 2.3-9 bis 2.3-13 wurde überprüft für Haufwerke aus kugelförmigen Partikeln in den Bereichen $10^{-1} < Re < 10^4$ und $0,6 < Sc < 10^4$ und für Haufwerke aus Zylindern in den Bereichen $10^2 < Re < 10^4$ und $0,6 < Sc < 1300$. Der Autor weist in Gnielinski 1997 darauf hin, dass die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten mit Gln. 2.3-9 bis 2.3-13 in ungeordneten Schüttungen bei Peclet-Zahlen Pe' ($Pe' = Re \cdot Sc$) unterhalb von 500-1000 zu deutlich höheren Werten führt verglichen mit denen, die sich aus Experimenten ergeben.

Es gibt zahlreiche empirische Gleichungen zur Berechnung der Sherwood-Zahl für einzeln angeströmte Kugeln (z. B. Frössling 1938, Ranz und Marshall 1952a und 1952b, Rowe et al. 1965, Garner und Suckling 1958). Sie lauten

$$Sh = 2 + K \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (2.3-16)$$

mit der Reynoldszahl Re

$$Re = \frac{u d_K}{\nu} \quad (2.3-17)$$

und dem variierenden, empirischen Faktor K . Tab. 2-1 gibt die Werte für K aus den genannten Ansätzen wieder sowie den Reynoldszahlenbereich in dem die Versuche, die dem jeweiligen Ansatz zugrunde liegen, durchgeführt wurden. Außerdem wird das Medium angegeben, in das der Stofftransport erfolgte.

Tab. 2.1: Charakteristika einiger empirischer Ansätze nach Gl. 2.3-16

	K	Re	Medium
Frössling 1938	0,552	2-800	Luft
Ranz und Marshall 1952 b	0,6	2-200	Luft
Rowe et al. 1965	0,69	67-1748	Luft
Garner und Suckling 1958	0,95	100-700	Wasser

Die empirischen Gleichungen nach Steinberger und Treybal 1960 sowie Beard und Pruppacher 1971 zur Beschreibung des Stoffübergangs für einzeln angeströmte Kugeln sind nur leicht modifiziert gegenüber Gl. 2.3-16.

Die Gleichung nach Steinberger und Treybal 1960 lautet

$$Sh = 2 + 0,347 \cdot Re^{0,62} \cdot Sc^{0,31} \quad (2.3-18)$$

Zugrunde lagen Versuche bei Reynoldszahlen zwischen 10 und 17000, und Schmidtzahlen zwischen ungefähr 1000 und 70000. Es wurde der Stoffübergang von Benzoesäuretropfen in Wasser oder Propanol untersucht.

Beard und Pruppacher 1971 geben folgende Gleichung an

$$Sh = 1,56 + 0,616 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (2.3-19)$$

Der angegebene Einsatzbereich sind Reynoldszahlen größer als 2, eine obere Grenze wird nicht angegeben. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchge-

führt und der Stofftransport von Wassertropfen erfolgte in Luft mit der relativen Luftfeuchte von 27 - 65 %.

Weiterhin liegen empirische Gleichungen vor, die den Stofftransport durch die Grenzschicht in durchströmten Schüttungen beschreiben (Petrovic und Thodos 1968, Dwivedi und Upadhyay 1977). Darin ist zusätzlich die Porosität der Schüttung berücksichtigt.

Die Gleichung nach Petrovic und Thodos 1968 lautet

$$Sh = \frac{0,357}{\varepsilon} \cdot Sc^{0,333} \cdot Re_m^{0,641} \quad (2.3-20)$$

Die Reynoldszahl Re_m wird als modifizierte Reynoldszahl

$$Re_m = \frac{u d_K}{(1 - \varepsilon) \nu} \quad (2.3-21)$$

angegeben. Sie wurde aus Experimenten zum Massentransfer im Reynoldszahlenbereich von 3 bis 230 anhand der Verdampfung von Wasser, n-Oktan, n-Dekan und n-Dodekan in feuchte Luft (Durchmesser der Trägerkugeln 1,8-9,4 mm) aus 63 Experimenten gewonnen. Sie wird u. a. von Park et al. 2003 zur Berechnung der Durchbruchkurven von Toluol und Trichlorethylen durch Aktivkohlefasermaterial verwendet.

Die Gleichung nach Dwivedi und Upadhyay 1977 wurde auf der Grundlage der Daten einer Vielzahl von experimentellen Arbeiten aus der Literatur ermittelt und lautet

$$Sh = \frac{1}{\varepsilon} \cdot Sc^{0,333} \cdot (0,756 \cdot Re^{0,18} + 0,365 \cdot Re^{0,614}) \quad (2.3-22)$$

Sie gilt allgemein für den Reynoldszahlenbereich $0,01 < Re < 15.000$ und für ein Festbett aus nicht notwendigerweise kugelförmigen Partikeln. Vom Gebrauch der Gleichung für den Stofftransport speziell in der Gasphase bei Reynoldszahlen kleiner 10 raten die Autoren ausdrücklich ab. Gl. 2.3-22 wird u. a. von Neitsch et al. 1999 zur Berechnung der Durchbruchkurven von n-Butan in trockener und feuchter Luft durch Aktivkohle verwendet. Auch Ripperger 1982 verwendet eine Gleichung nach Dwivedi und Upadhyay 1977 bei der Berechnung des Stofftransportes bei der Ein- und Zweikomponentenadsorption von Toluol und 1-Butanol jeweils in trockener und feuchter Luft.

2.3.2 Transportprozesse im Korninneren

Im Korninneren laufen abhängig von Porengröße und Adsorptionssystem folgende vier Transportmechanismen ab:

1. freie Gasdiffusion,
2. Knudsen-Diffusion,
3. Oberflächen-Diffusion,
4. Festkörperdiffusion.

Die freie Gasdiffusion findet statt, wenn die Porenabmessung mindestens zehnmal größer ist als die mittlere freie Weglänge des Adsorptivmoleküls. Für die grobe Abschätzung des Diffusionskoeffizienten D_P der freien Gasdiffusion eines Adsorptivs in den Poren eines Adsorbenspartikels gibt Tien 1994 die halbempirische Gleichung

$$D_P = \frac{\varepsilon_P \cdot D_M}{\tau} \quad (2.3-23)$$

als allgemein anerkannt an. Darin sind ε_P die Porosität des Adsorbenspartikels, D_M der molekulare Diffusionskoeffizient (bereits beschrieben als D und D_{AB}) und τ der Tortuositätsfaktor. Durch den Tortuositätsfaktor wird berücksichtigt, dass der Porenverlauf nicht gleichmäßig radial ist, sondern Umlenkungen und Richtungsänderungen sowie Verzweigungen aufweist. Seine Bestimmung ist jedoch schwierig, experimentelle Daten für verschiedene spezifische Adsorptionssysteme gibt Kast 1988 an.

Bei der Knudsen-Diffusion stoßen die Moleküle häufiger an die Porenwände, weil die Porenabmessung in der gleichen Größenordnung liegt wie die mittlere freie Weglänge. Der Koeffizient D_{Kn} , der den Transport eines Adsorptivs aufgrund von Knudsen-Diffusion charakterisiert, kann nach Bathen und Breitbach 2001 folgendermaßen bestimmt werden

$$D_{Kn} = \frac{4 \cdot d_{Pore}}{3 \cdot \tau_{Kn}} \sqrt{\frac{M}{2\pi \cdot R \cdot T}} \quad (2.3-24)$$

Dabei sind d_{Pore} der Porendurchmesser, M die molare Masse des Adsorptivs, R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur und τ_{Kn} der Tortuositätsfaktor der Knudsen-Diffusion. Er kann mit der empirischen Gleichung nach Kast 1988

$$\tau_{Kn} = \tau^{1,7} \quad (2.3-25)$$

aus dem Tortuositätsfaktor hergeleitet werden.

Die Oberflächendiffusion ist eine Oberflächenmigration von bereits adsorbierten Molekülen aufgrund von Konzentrationsunterschieden. Sie ist abhängig von der Beladung, weil bei steigender Beladung, wenn Mehrschichtenadsorption vorliegt, die Bindungskräfte der adsorbierten Moleküle geringer werden. Der beladungsabhängige Diffusionskoeffizient der Oberflächen-Diffusion D_S weist zwei Grenzfälle auf, im Falle von Kapillarkondensation strebt er nach unendlich, bei monomolekularer Bedeckung nach Null. Gemäß Bathen und Breitbach 2001 spielt die Oberflächenadsorption bei technischen Gasphasen-Adsorptionsprozessen eine untergeordnete Rolle.

Festkörperdiffusion liegt in den Mikroporen vor, die eine Porenweite im Bereich der Molekülgrößen haben.

Die verschiedenen Transportmechanismen tragen dazu bei, das Adsorptiv in dem Porensystem des Adsorbenspartikels an seinen Adsorptionsplatz zu transportieren. Im Adsorbenspartikel mit dem Radius r stellt sich eine orts- und zeitabhängige Beladung ein. Eine Möglichkeit diesen Beladungsvorgang bei der Einkomponenten-Adsorption im Adsorbenspartikel mathematisch zu beschreiben, ist das Fick'sche Gesetz gemäß

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{eff} \cdot r^2 \cdot \frac{\partial X}{\partial r} \right) = \frac{\partial X}{\partial t} \quad (2.3-26)$$

Darin sind r der Radius des Adsorbenspartikels, t die Zeit, X die Beladung und D_{eff} ein effektiver Transport- oder Diffusionskoeffizient. In D_{eff} sind die Anteile der verschiedenen Transportmechanismen, d. h. der einzelnen Diffusionskoeffizienten, zusammengefasst. Beispielsweise kann bei Überlagerung von freier Diffusion und Knudsen-Diffusion der effektive Diffusionskoeffizient bei geringen Adsorptivkonzentrationen nach Kast 1988 näherungsweise durch

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_P} + \frac{1}{D_{Kn}} \quad (2.3-27)$$

quasi als Parallelschaltung berechnet werden.

2.3.3 Modelle zur Adsorptionskinetik

Zur theoretischen Untersuchung der Kinetik eines Adsorptionssystems stehen zwei verschiedene Modelle zur Verfügung, das heterogene (Porendiffusionsmodell) und das homogene Modell (Grenzschichtmodell, Linear-Driving-Force-Modell, LDF-Modell).

Beim heterogenen Modell wird der gesamte Stofftransport im Adsorptionssystem als eine Kombination separater Transportprozesse betrachtet. Mit Hilfe des äußeren Stofftransportkoeffizienten durch die das Adsorbenspartikel umgebende Grenzschicht sowie des effektiven Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung des Stofftransportes im Korninneren D_{eff} ist es möglich, die radiale, zeitlich veränderliche Beladungsverteilung im Adsorbenspartikel zu berechnen. Weiterhin können die Ergebnisse zu Rückschlüssen auf die vorherrschenden Transportmechanismen führen. Nachteilig ist der höhere numerische Aufwand bei der Berechnung der Adsorption in Schüttungen, insbesondere bei Gemischadsorption.

Beim homogenen Modell nach Glückauf und Coates 1947 wird der gesamte Stofftransportwiderstand in der Grenzschicht angenommen. Die ortsabhängige Beladung des Adsorbenspartikels wird vernachlässigt, es wird eine gleichmäßige mittlere Beladung \bar{X} über den Radius des Adsorbenspartikels angenommen, siehe Abb. 2.2. Das treibende Gefälle für den Stofftransport bildet die Differenz zwischen

der Adsorptiv-Konzentration c in der Anströmung und der Konzentration \bar{c}^* , die im Gleichgewicht zu der mittleren Beladung des Adsorbens steht.

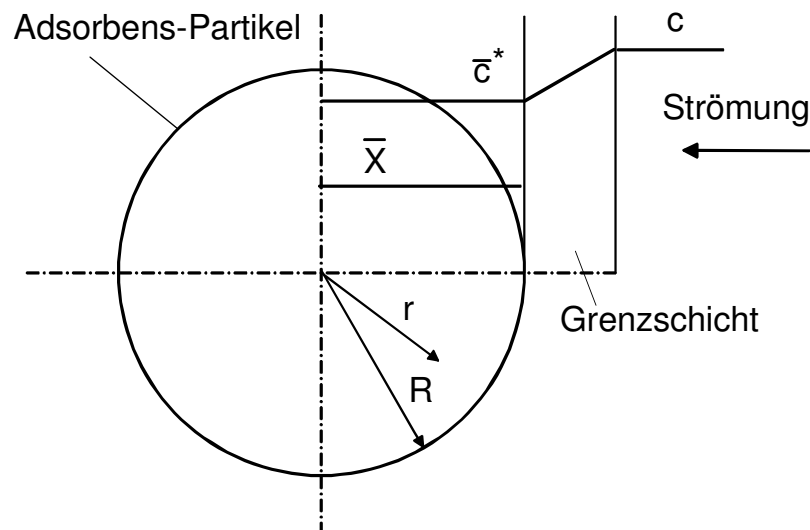


Abb. 2.2: Beladung und Konzentrationen beim Grenzschichtmodell

Der übergehende, adsorbierte Massenstrom \dot{m}_{ads} wird bei der Einkomponenten-adsorption mit

$$\dot{m}_{ads} = k_{eff} \cdot a \cdot (c - \bar{c}^*) \quad (2.3-28)$$

bestimmt. Dabei ist k_{eff} der effektive Stoffübergangskoeffizient und a wie zuvor die äußere Oberfläche des Adsorbens.

Für die Berechnung der Adsorption in Schütttschichten ist das homogene Modell zur Betrachtung der Kinetik allgemein anerkannt (z. B. Bathen und Breitbach 2001) und wird bei der Mehrkomponenten-Adsorption favorisiert (Tien 1994).

Nach Ripperger 1982 und Ripperger und Germerdonk 1983 ist die Beschreibung der Adsorption von organischen Stoffen an Aktivkohle jedoch mit einem über den gesamten Beladungsverlauf konstanten effektiven Stoffübergangskoeffizienten k_{eff} nicht zufriedenstellend möglich. Das erweiterte Grenzschichtmodell nach Ripperger 1982 berücksichtigt für diese Fälle die Abhängigkeit des effektiven Stoffübergangskoeffizienten von der mittleren Beladung \bar{X}

$$\dot{m}_{ads,i} = \beta_c(\bar{X}) \cdot a \cdot (c - \bar{c}^*). \quad (2.3-29)$$

Statt des effektiven Stoffübergangskoeffizienten k_{eff} wird die Bezeichnung pauschaler Stoffübergangskoeffizient $\beta_c(\bar{X})$ eingeführt. Darüber hinaus wird davon ausgegangen, dass dieser pauschale Stoffübergangskoeffizient $\beta_c(\bar{X})$ zusammengesetzt ist aus einem äußeren Stoffübergangskoeffizienten k_g und einen fiktiven inneren Stoffübergangskoeffizienten k_f

$$\frac{1}{\beta_c(\bar{X})} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_f(\bar{X})}. \quad (2.3-30)$$

Bei konstanter Anströmgeschwindigkeit ist der äußere Stoffübergangskoeffizient k_g konstant, der innere Stoffübergangskoeffizient k_f abhängig von der mittleren Beladung \bar{X} .

Ripperger 1982 stellte für Adsorptionssysteme mit Toluol (ca. 1–5 g/m³) in trockener und feuchter Luft an Aktivkohle bei 30 °C eine Abhängigkeit gemäß folgender Funktion fest

$$\beta_c(\bar{X}) = k' - b' \bar{X}^{b''}. \quad (2.3-31)$$

Als Zahlenwerte wurden für die Konstanten $k' = 0,024$ m/s, $b' = 0,0484$ und $b'' = 1$ empirisch ermittelt. Für $\bar{X} = 0$ liegt der gesamte Stofftransportwiderstand in der Strömungsgrenzschicht, so dass k' in Gl. 2.3-31 k_g in Gl. 2.3-30 entspricht. Der Vergleich dieses experimentell ermittelten Wertes von k_g mit denen, die z. B. mit den Beziehungen nach Ranz und Marshall 1952a und 1952b, Rowe et al. 1965 berechnet wurden, ergab einen um den Faktor 0,6 kleineren experimentell bestimmten Wert. Das wird von Ripperger 1982 damit erklärt, dass die effektiv vorliegende äußere Oberfläche kleiner ist als die angenommene.

Ripperger 1982 untersuchte die Systeme mit Toluol auch mit Hilfe des heterogenen Porendiffusionsmodells unter Vernachlässigung der Oberflächendiffusion. Der auf diese Weise ermittelte Diffusionskoeffizient in der Gasphase des Adsorbenspartikels war mehr als 3 mal größer als der von Toluol in Luft. Das wurde als Hinweis darauf gedeutet, dass auch Oberflächendiffusion stattfindet.

Neitsch et al. 1999 berechnen den Stoffübergang von n-Butan aus trockener und feuchter Luft mit dem LDF-Modell. Der effektive Stoffübergangskoeffizient k_{eff} wird jedoch in Anlehnung an Suckow 1988 berechnet durch Addition des Stoffübergangswiderstandes durch die Grenzschicht, eines Makroporenwiderstandes und eines Mikroporenwiderstandes. Der Makroporenwiderstand wird aus der Überlagerung der Diffusionskoeffizienten von freier Diffusion und Knudsen-Diffusion wie in Gl. 2.3-27 bestimmt. Der Mikroporenwiderstand entspricht dem Oberflächendiffusionskoeffizienten. Sein Einfluss auf den Gesamtwiderstand wurde aus Messungen bestimmt.

Bart et al. 1996 berichten, dass bei der Adsorption von Toluol (ca. 700 – 2700 ppm) in trockener Luft an Aktivkohle die Diffusion durch die Grenzschicht und in den Poren die Kinetik kontrollieren, aber der Widerstand durch Oberflächendiffusion nicht vernachlässigbar ist.

Busmundrud 1992 gibt an, dass bei der binären Adsorption von dem nicht wasserlöslichen Stoff n-Amylacetat in feuchter Luft der Wasserdampf die Kinetik beeinflusst, jedoch nicht die Kapazität.

Konrad 1993 verwendet erfolgreich zur Berechnung des Systems aus Toluol in Luft als Trägergas an Aktivkohle einen konstanten effektiven Stoffübergangskoeffizienten.

Park et al. 2003 verwenden zur Berechnung des Durchbruchs von Toluol und Trichlorethylen durch Aktivkohle ebenfalls erfolgreich das LDF-Modell.

In der vorliegenden Arbeit wird im folgenden das LDF-Modell verwendet. Bei der Vielzahl der Parameter, die auf die untersuchten Adsorptionssysteme einwirken, wird der Nachteil, dass der effektive Stoffübergangskoeffizient k_{eff} die Transportmechanismen nur pauschal beschreibt, in Kauf genommen. Es wird der Argumentation von Busweiler 1984 gefolgt, dass das Grenzschichtmodell die physikalischen Einflüsse auf den Sorptionsverlauf ausreichend erfasst.

2.4 Porosität von Schüttungen

Für den Fall der Dünnschichtadsorption kommt dem Wert der verwendeten Porosität (siehe Gln. 2.3-10, 2.3-14, 2.3-20 bis 2.3-22) besondere Bedeutung zu. Bei geringen Aktivkohleschichthöhen, die etwa anderthalb bis zwei Kornlagen entsprechen, entspricht die Porosität der Dünnschicht nicht dem Wert einer mächtigeren Schüttung. Dieser Sachverhalt steht in Analogie zu dem Anstieg der örtlichen Porosität in ausgeprägten Schüttungen in Richtung der Adsorberwandung. Die veränderte Porosität führt zu einer ungleichmäßigen, erhöhten Durchströmung der Schüttung im Bereich der Wand, die als Randgängigkeit bezeichnet wird. Der Einfluss der Randgängigkeit auf den Stoff- und Wärmetransport in einer Schüttung ist abhängig von dem Verhältnis R_R des Rohrrinnendurchmessers d_i zu einer charakteristischen Abmessung der Schüttkörper d_K

$$R_R = d_i/d_K \quad (2.4-1)$$

und tritt besonders bei kleinen Rohrdurchmessern und größeren Partikeldurchmessern in Erscheinung.

In Kast 1988 ist dargestellt, dass die Porosität der Schüttung ausgehend von einer mittleren Porosität $\bar{\epsilon}$ im Kern der Schüttung zur Wand hin gegen den Wert 1 strebt und dabei periodische Schwankungen aufweist. Danach ist der Einfluss der Wand auf die Porosität bei Kugelschüttungen nach einem Abstand von ca. 3 Partikellagen von der Wand abgeklungen. Für leicht von der sphärischen Form abweichende

Partikel zeigen Vortmeyer und Schuster 1983 ein noch etwas schnelleres Absinken der Porosität auf ein mittleres Niveau.

Etwas andere Abklinggrenzen nennen Chu und Ng 1989. Sie leiten aus Versuchen im Bereich von $2,7 < R_R < 35$ folgende Ergebnisse ab. Bei $R_R < 8$ ist ein starker Anstieg der Porosität zu verzeichnen, der dazu führt, dass die Permeabilität oder Durchströmung der Schüttung wesentlich größer wird als in einem unendlichen porösen Medium. Wenn R_R den Wert von 25 überschreitet, sind Porosität und Permeabilität als konstant anzunehmen. Liegt R_R zwischen 8 und 25, ist die Veränderung der Porosität nur gering. Die Permeabilität in diesem Bereich kann kleiner oder größer sein als die im unendlich porösen Medium. Das ist abhängig davon, ob die Veränderung der Porosität oder die der inneren Oberfläche überwiegt.

Für $R_R = 15$ geben Mohamadinejad et al. 2000 ein Beispiel für die Steigerung der Permeabilität. Bei der Adsorption von Kohlendioxid in Stickstoff als Trägergas an Molekularsieb 5A und $R_R = 15$ erfolgt der Durchbruch von Kohlendioxid abhängig von der radialen Position im Adsorber mit zunehmender Wandnähe früher.

Chandrasekhara und Vortmeyer 1979 geben folgende Gleichung zur Beschreibung der Porosität in Abhängigkeit von der radialen Position an

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 + b \cdot \exp \left(\frac{-c(a-r)}{d_K} \right) \right). \quad (2.4-2)$$

Darin sind ε_0 die Porosität in der Mitte der Schüttung, a der Radius der Schüttung, und b sowie c Konstanten.

In der vorliegenden Arbeit spielt der Einfluss der Adsorberwand nach den beschriebenen Erkenntnissen keine Rolle, da $R_R = 83,3$. Auf die Analogie zwischen der Erhöhung der Porosität in Wandnähe und bei geringen Schüttschichthöhen wird in Kap. 6 eingegangen.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Versuchsparameter

Die Versuchsparameter bei der experimentellen Untersuchung der dynamischen Adsorption an Kfz-Innenraumfiltern sind die einzusetzenden Adsorptive, deren Konzentration sowie Temperatur und relative Luftfeuchte. Sie wurden so ausgewählt, dass sie die relevanten Umgebungsbedingungen, denen Kfz-Innenraumfilter ausgesetzt sind, im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten optimal abdecken.

Als organische Testsubstanzen wurden Toluol und n-Butan, die Hauptprüfgase nach dem Normentwurf DIN 71460, Teil 2, ausgewählt. Die Spanne der Eingangskonzentrationen wurde für n-Butan auf 1,5 ppm_v bis 80 ppm_v und für Toluol auf 4 ppm_v bis 80 ppm_v festgelegt. Die obere Konzentrationsgrenze ist jeweils die nach dem Normentwurf DIN 71460, Teil 2, vorgegebene Prüfgaskonzentration. Der Anspruch, bei Prüfgaskonzentrationen zu messen, welche die Immissionssituation widerspiegeln, wird durch die vorhandenen Messgeräte (Flammen-Ionisations-Detektoren) und akzeptable Versuchszeiten beschränkt. Der untersuchte Konzentrationsbereich von Toluol ist kleiner als der von n-Butan, weil die Kapazität der Aktivkohle für Toluol und die entsprechenden Durchbruchzeiten deutlich höher sind.

Die Auswahl der relevanten Temperaturen und relativen Luftfeuchten erfolgte anhand der Klimadaten der beliebig ausgewählten deutschen Stadt Ludwigshafen. Eine städtische Messstation wurde einer ländlich gelegenen vorgezogen, weil die Hauptbelastung von Kfz-Innenraumfiltern im städtischen Bereich erfolgt.

Das Histogramm in Abb. 3.1 zeigt die prozentuale Häufigkeit des Halbstundenmittelwertes der Temperatur im Jahr 2001 für die Messstation Ludwigshafen-Mundenheim (VEU 2006). Da im Jahresverlauf am häufigsten Temperaturen von 15 bis 20 °C herrschen, wurde als niedrigste Versuchstemperatur 15 °C ausgewählt. Die Standardtemperatur für Filtertests nach dem Normentwurf DIN 71460, Teil 2, von 23 °C wurde als zweite Versuchstemperatur festgelegt. Temperaturen von 30 bis 35 °C werden gemäß Abb. 3.1 nur selten erreicht. Um jedoch den negativen Einfluss einer höheren Temperatur auf die Adsorptionskapazität untersuchen zu können, wurde 33 °C als dritte Versuchstemperatur bestimmt. Sie werden im Kraftfahrzeug im Sommer bei Sonneneinstrahlung leicht erreicht.

Abb. 3.2 zeigt das Histogramm der rel. Luftfeuchte für dieselbe städtische Station für das Jahr 2001 (VEU 2006). Zur überwiegenden Zeit des Jahres herrscht eine relative Luftfeuchtigkeit größer 70 % vor. Als relevante relative Luftfeuchten wurden neben dem Standardwert nach dem Normentwurf DIN 71460, Teil 2, von 50 % daher 70 % und 90 % relative Luftfeuchte ausgewählt.

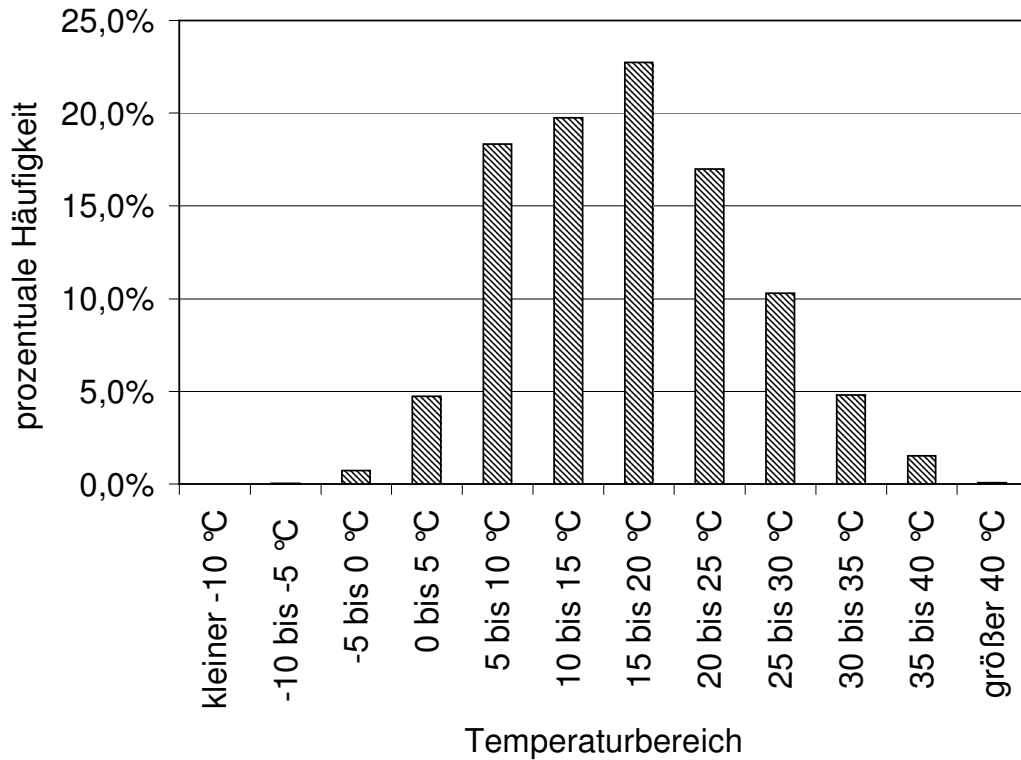


Abb. 3.1: Histogramm der Lufttemperatur, Messstation Ludwigshafen-Mundenheim, Zeitraum: 01.01. – 31.12.2001

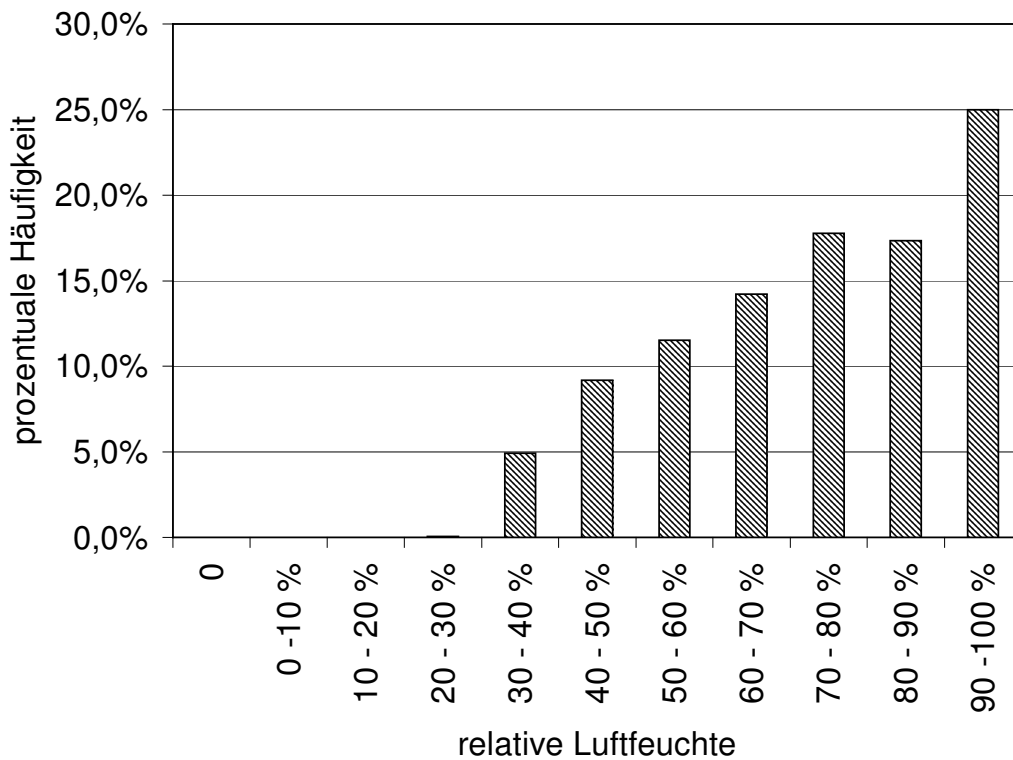


Abb. 3.2: Histogramm der relativen Luftfeuchte, Messstation Ludwigshafen-Mundenheim, Zeitraum: 01.01. – 31.12.2001

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden an Aktivkohleschüttungen und nicht an Kfz-Innenraumfiltern durchgeführt, um einen Einfluss der Konfektionierung auf das Abscheideverhalten auszuschließen. Als Aktivkohle wurde eine für die Kfz-Innenraumfiltration handelsübliche Kohle auf der Basis von Kokosnussschalen verwendet. Die charakteristischen Eigenschaften führt Tab. 3.1 auf.

Tab. 3.1: Charakteristische Eigenschaften der verwendeten Aktivkohle

Kornform	Granulat
Korngröße	0,42 mm - 0,85 mm
Aschegehalt	3,2 %
Wassergehalt	2,6 %
BET-Oberfläche	1026 m ² /g
Gesamtporenvolumen	0,43 cm ³ /g
Schüttdichte	495 kg/m ³
Scheinbare Dichte	1130 kg/m ³
Korndichte	2100 kg/m ³

Die in den Versuchen eingesetzte Aktivkohlemasse (jeweils 0,79 g) wurde so gewählt, dass sie einer Grammatur von 400 g/m² entspricht. Dieser Wert ist in konfektionierten Filtern durchaus üblich. Mit dieser Menge Aktivkohle ergibt sich in dem Versuchsadsorber eine geringe Schütthöhe von ungefähr einem Millimeter. Die Aktivkohle wird durch Schütteln gleichmäßig auf der Grundfläche des Versuchsadsorbers verteilt. Vorversuche zeigten, dass trotz der geringen Einsatzmenge und dem händischen Verteilen eine gute Reproduzierbarkeit erreicht wird.

Die Anströmgeschwindigkeit beträgt bei allen Versuchen 0,2 m/s. Das entspricht bei eingebauten Kfz-Innenraumfiltern einem Volumenstrom von ca. 120 m³/h und einer niedrigen Lüfterstufe eines PKW.

3.2 Versuchsaufbau

Die experimentellen Arbeiten wurden an einem Filterprüfstand des Institutes für Energie- und Umweltverfahrenstechnik, Bereich Umwelttechnik der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Der Prüfstand wurde unter Beachtung des Normentwurfes der DIN 71460, Teil 2, entworfen und so erweitert, dass die Eigenschaften des Luftvolumenstroms in weiten Grenzen variiert werden können. In Abb. 3.3 ist die Prinzipskizze und in Abb. 3.4 ein Foto des Prüfstandes zu sehen.

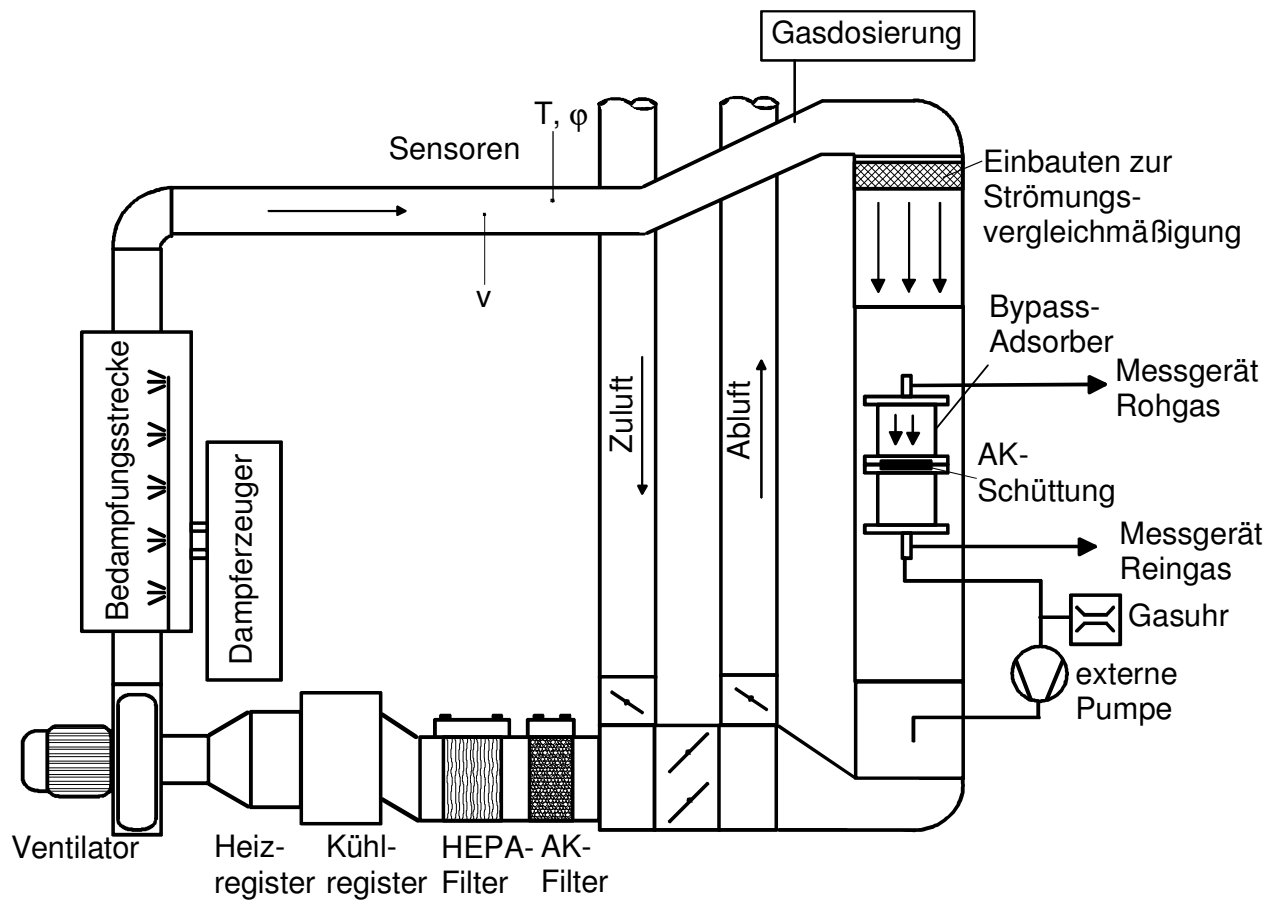


Abb. 3.3: Prinzipskizze des Filterprüfstandes mit eingesetztem Adsorber für Aktivkohle-Schütttschichten



Abb. 3.4: Foto des Filterprüfstandes

Aus der Lüftungsanlage des Labors wird vorgewärmte und von Partikeln vorgereinigte Luft (Filterklasse F5) angesaugt. Sie kann optional im Filterprüfstand in einem Aktivkohleadsorber weiter von gasförmigen Schadstoffen gereinigt werden. Bei den hier beschriebenen Versuchen wird darauf jedoch verzichtet. Auf die Hintergrundbelastung mit Kohlenwasserstoffen wird in Kap. 3.3 eingegangen. Der anschließende HEPA-Filter reinigt den Luftstrom weitergehend von Partikeln.

Die in Strömungsrichtung folgenden Aggregate, Luftkühler, Lufterhitzer und Dampf-Luftbefeuchter, dienen der Konditionierung des Luftstromes hinsichtlich Temperatur und relativer Luftfeuchte. Einstellbar sind Temperaturen von 15 bis 100 °C. Bei 23 °C können relative Luftfeuchten von ca. 40 bis nahezu 100 % realisiert werden. Zwischen Lufterhitzer und Dampf-Luftbefeuchter ist der Ventilator positioniert. Sein Förderbereich umfasst 60–1200 m³/h. Übliche Luftvolumenströme des Gebläses im Kfz liegen abhängig von der eingestellten Lüfterstufe zwischen 100 und 600 m³/h. Im weiteren Verlauf der Kanalrohre kann sich die Strömung vergleichmäßigen. Sensoren überwachen die Eigenschaften des Luftstromes, Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur und relative Luftfeuchte. Die Messwerte werden alle vier Sekunden aufgezeichnet.

Weiter stromabwärts, kurz vor der Umlenkung, wird das jeweilige Prüfgas dosiert. Das bei Raumtemperatur gasförmig vorliegende n-Butan wird über einen Massenflussregler zugeführt. Das bei Raumtemperatur flüssig vorliegende Toluol wird zerstäubt, verdampft und ebenfalls gasförmig dem Prüfkanal zugeführt. Zur Vergleichmäßigung der Strömung und zur besseren Durchmischung sind in Strömungsrichtung ein zusätzliches Filtervlies sowie Gleichrichter mit Wabenstruktur eingebaut. Diese Einbauten üben keinen Einfluss auf die Gasdosierung aus.

Der folgende Abschnitt des Prüfstandes bildet den eigentlichen Testbereich. Er ist durch eine Tür (Maße ca. 0,60 m x 0,63 m) zugänglich. Hier wird im Standardtestfall der konfektionierte Testfilter, d. h. der handelsübliche Kfz-Innenraumfilter, im Querschnitt auf einer Trägerplatte dicht eingebaut. Um bei Versuchen mit Aktivkohle-Schüttungen niedrige Anströmgeschwindigkeiten von 0,2 m/s zu realisieren, die mit dem Ventilator und der Querschnittfläche des Prüfstandes (Maße 0,6 m x 0,3 m) nicht erreichbar sind, wird ein Bypass-Adsorber eingesetzt. Er ist im Kanal in der Filterebene positioniert. Mit einer externen Pumpe wird der notwendige Teilvolumenstrom durch den Adsorber gesaugt. Das durchgesaugte Volumen wird mit einer Gasuhr, die in Strömungsrichtung hinter der Pumpe liegt, kontrolliert. Die externen Aggregate sind über Schlauchleitungen mit dem Adsorber bzw. dem Kanal verbunden. Das abgesaugte Volumen wird unterhalb der Messstrecke in den Hauptvolumenstrom des Kanals zurückgeführt. Anschließend verlässt der Gesamtvolumenstrom die Anlage über das Abluftsystem.

Die Probenahme erfolgt beim Einsatz des Bypass-Adsorbers über T-Stücke unmittelbar vor und hinter dem Adsorber. Die für die Aufgabenstellung geeigneten Probenahmeschläuche werden im Kanal zu den Anschlüssen in der Kanalwand und weiter über die auf 180 °C beheizten Messgasleitungen zu den zwei Messgeräten für die eingangs- und ausgangsseitige Messung geführt.

Versuchsaufbau - Einzelkomponenten

Der HEPA-Filter hat die Filterklasse H13.

Der Luftkühler wird mit Kaltwasser von einer Vorlauftemperatur von 7 °C betrieben. Das Kaltwasser wird von dem Kaltwassersatz coldy AWM 5 der Firma Ecocold erzeugt. Um die Vorlauftemperatur möglichst konstant zu halten, ist ein Kaltwasserpufferbehälter mit einem Volumen von 0,95 m³ zwischengeschaltet. Auf diese Weise werden Abweichungen von der Nennvorlauftemperatur auf maximal 0,3 °C begrenzt. Die Nennkühlleistung beträgt 5 kW.

Der elektrisch arbeitende Luftherhitzer hat eine Nennleistung von 9 kW.

Der Radialventilator hat eine elektrische Nennleistung von 2,2 kW. Bei den vorliegenden Druckverlusten im Kanal erreicht er einen maximalen Volumenstrom von 1.200 m³/h.

Die Messung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgt mit einem Vortex-Strömungssensor der Firma Hoentzsch. Das Messprinzip beruht auf der Messung der Frequenz, mit der sich Wirbel von einem Strömungshindernis ablösen. Die Strömungswirbel werden mit Ultraschall detektiert. Der Ultraschall wird dabei durch die Strömungswirbel moduliert. Die Demodulation gibt Aufschluss über die Wirbelfrequenz. Der Vorteil dieser Messmethode im vorliegenden Fall ist die Unabhängigkeit des Messwertes von der Temperatur, dem Druck und der Dichte des strömenden Mediums.

Temperatur und Luftfeuchte werden mit dem Messgerät HMP 233 der Firma Vaisala erfasst. Für die Temperaturmessungen wird als Messfühler ein PT100 Widerstand eingesetzt, mit dem eine Genauigkeit von 0,1 °C erreicht wird. Für die Bestimmung der Luftfeuchte ist der Messfühler ein Kondensator, dessen Dielektrikum seine elektrischen Eigenschaften mit der Feuchte und damit die Kapazität des Kondensators ändert. Die Genauigkeit beträgt 3 % relative Feuchte. Die Temperaturmessung wurde mit einem zweiten Messgerät mit gleichem Messprinzip (Modell testo 720 der Firma testo) überprüft. Die Feuchtemessung wurde mit Hilfe von zwei gesättigten Salzlösungen (Natriumchlorid- und Lithiumchlorid-Lösung) in Küvetten überprüft.

Die Dosierung des n-Butans erfolgt mit Hilfe eines Massenflussreglers (Firma MKS, Typ 1179). Das Messprinzip beruht auf der massenstromabhängigen Wärmeleitung. Das Messsignal steuert den Regelkreis und dieser das Durchflussventil.

Um das Toluol, das bei Raumtemperaturen flüssig vorliegt, zu verdampfen, wird der Aerosolgenerator PLG-2010-T der Firma Palas, siehe Abb. 3.5, eingesetzt. In diesem wird das Toluol zunächst zerstäubt, um damit die Verdampfung zu fördern. Der Aerosolgenerator arbeitet folgendermaßen: In einem Behälter befindet sich die zu zerstäubende Flüssigkeit. Die zur Zerstäubung notwendige Druckluft wird mittels eines Massenflussreglers über eine Düse zugeführt. Der Behälter wird mit einer Mantelheizung temperiert. Mit einem Thermoelement wird die Wandtemperatur des Behälters gemessen.

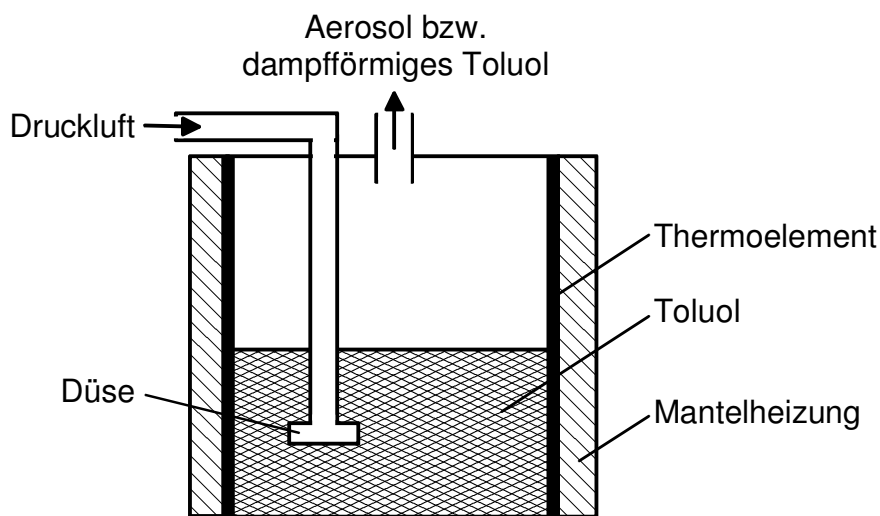


Abb. 3.5: Generator zur Toluolverdampfung

Zur Bestimmung des durch den Adsorber gesaugten Volumens wird ein Balgengaszähler der Firma Schlumberger (Typ Remus 4) verwendet, der für Volumenströme von 0,016 m³/h bis 2,5 m³/h geeignet ist.

Bei der externen Pumpe handelt es sich um eine Drehschieberpumpe der Firma Thomas mit einem maximalen Volumenstrom von 8 m³/h.

Der barometrische Druck wird im Filterprüfstand in Höhe des Bypass-Adsorbers mit einem kapazitiven Absolutdrucksensor der Firma Vaisala (Modell PTB101C) gemessen. Die Differenz zwischen diesem Druck und dem vor der Gasuhr wird aufgenommen mit einem ebenfalls kapazitiven Differenzdrucksensor der Firma Keller Druckmesstechnik (Typ PD-41/8885.D-0,025).

Zur Messung des gesamten organischen Kohlenwasserstoffanteils der Probenahmevolumenströme im Eingangs- und Ausgangsgas werden zwei Flammenionisationsdetektoren der Firma Bernath Atomic (Modell 3002 RCV) eingesetzt. Das Messprinzip ist folgendes: Eine Wasserstoffflamme brennt unter Zufuhr kohlenwasserstoff-

freier Luft. Zwischen Flamme und Wand wird ein elektrisches Feld angelegt. Wird der Flamme ein Messgas zugeführt, das organische, nicht voroxidierte Verbindungen enthält, entsteht ein messbarer Ionenstrom. Die Konzentrationsbestimmung des organischen Kohlenstoffs im Messgas erfolgt durch Vergleich mit den Signalen des Kalibriergases Propan. Das Ausgangssignal ist proportional zu der Konzentration an Propan-Äquivalent. Daher müssen die Messsignale bei Verwendung von n-Butan oder Toluol entsprechend der unterschiedlichen Anzahl der Kohlenstoffatome pro Molekül umgerechnet werden. Außerdem ist bei Toluol anders als bei n-Butan der von 1 verschiedene Responsefaktor von 0,97 zu verwenden. Responsefaktoren berücksichtigen, dass organische Moleküle mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen bei der Verbrennung Radikale mit ungleichen Nachweisempfindlichkeiten liefern. Der Grund hierfür sind die unterschiedlichen Bindungen der Kohlenstoffatome an andere Atome. Der gesamte Messbereich des FIDs auf der Eingangsseite reicht bis 100.000 ppm_v, der des FIDs, das hinter der Schüttung misst, bis 10.000 ppm_v. Der gesamte Messbereich ist jeweils in fünf Dekaden aufgeteilt, so dass die obere Grenze des kleinsten Messbereiches des Eingangs-FIDs bei 10 ppm_v, beim Ausgangs-FID bei 1 ppm_v liegt. Die Messwerterfassung des Filterprüfstandes zeichnet alle vier Sekunden einen Messwert auf. Als kohlenwasserstofffreie Luft und Nullgas wird Druckluft verwendet, die im Gasreiniger der Firma Bernath Atomic (Modell 2001) von organischen Komponenten durch katalytische Oxidation befreit wird. Die Umsetzung erfolgt an Platinkatalysatoren in Form von Pellets, die im Ofen mit einem IR-Strahler auf 470 °C erhitzt werden. Dabei wird auch in der Druckluft vorhandenes Methan umgesetzt. Die Ausgangskonzentration an organischen Komponenten der behandelten Luft ist kleiner als 0,1 % der Eingangskonzentration. Als Kalibriergas wird Propan mit einem Volumenanteil von zur Zeit 79,4 ppm_v in synthetischer Luft eingesetzt.

Das Einwiegen der eingesetzten Adsorbensmasse erfolgt mit einer Laborwaage der Firma Sartorius (Modell BA 4100 S).

3.3 Experimente zur binären Adsorption von organischer Komponente und Wasserdampf

Bei den ausgewählten Temperaturen, relativen Luftfeuchten und Eingangsvolumenanteilen der organischen Komponenten werden Durchbruchkurven mit Hilfe der Strömungs- oder Festbettmethode (Dreisbach et al. 2002) aufgenommen. Hierzu strömt das entsprechende Gemisch aus n-Butan oder Toluol, Wasserdampf und der weitgehend inerten Luft als Trägergas durch die Aktivkohleschicht im Bypass-Adsorber. Die Aktivkohle ist neu und nicht mit der organischen Komponente vorbeladen. Vor dem eigentlichen Durchbruchs-Versuch wird sie ca. 15 Minuten zur

Konditionierung bei der gewünschten Temperatur und relativen Luftfeuchte ohne organische Komponente durchströmt. Zum Zeitpunkt der Untersuchungen war diese Konditionierungsmethode im Normentwurf DIN 71460, Teil 2, vorgegeben. Die Konzentrationen der organischen Komponente werden vor und hinter der Filterschicht über die Versuchszeit gemessen und aufgezeichnet. Der Beginn des Durchbruchversuches ist durch den Zeitpunkt festgelegt, an dem nach Beginn der Dosierung vor der Filterschicht die Konzentration des Prüfgases 50 % der Sollkonzentration erreicht hat. Wenn die Ausgangskonzentration den Wert der Eingangskonzentration erreicht hat, also ein Durchbruch von 100 % vorliegt, ist der Gleichgewichtszustand bezüglich dieser Komponente erreicht und der Versuch wird beendet. Die Messergebnisse werden als Durchbruchkurven dargestellt, d. h. die Ausgangskonzentration c_2 wird bezogen auf die Eingangskonzentration c_1 über der Versuchszeit aufgetragen. Über Massenbilanzen wird die adsorbierte Masse der organischen Komponente über den Versuchverlauf berechnet. Durch den Bezug der berechneten adsorbierten Masse auf die eingesetzte Aktivkohlemasse wird die Beladung der Aktivkohle mit der organischen Komponente erhalten. Sie steht im Gleichgewicht zu der Eingangskonzentration des organischen Prüfgases. Pro aufgenommenen Durchbruchskurve wird auf diese Weise ein Punkt einer Isotherme erhalten. Bezüglich der Eingangskonzentration des organischen Adsorptivs wird berücksichtigt, dass der verwendete Außenluftstrom einen Methananteil enthält, der die Aktivkohleschicht ungehindert durchströmt. Dazu wird bei der Versuchsauswertung ein konstanter Volumenanteil von 1,7 ppm Methan angenommen. Dieser Wert entspricht eigenen Messwerten zur Hintergrundbelastung sowie veröffentlichten Messdaten zur Methanbelastung in städtischen Gebieten (HLUG 2010).

Der Vorteil der Festbettmethode zur Bestimmung von Isothermenpunkten liegt in der Möglichkeit, gleichzeitig kinetische Parameter bestimmen zu können. Aus den Durchbruchkurven werden unter Verwendung des erweiterten LDF-Modells und der Gleichgewichtsdaten Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Beladung berechnet.

Um die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse zu belegen, wird jeder Versuch mit Konzentrationen größer 8 ppm_v mindestens zweifach durchgeführt. Da die Versuche mit Toluol als Adsorptiv bei geringen Konzentrationen ausgesprochen lange dauern, wird hier die Reproduzierbarkeit dadurch überprüft, dass ein Wiederholungsversuch bis 50 % Durchbruch durchgeführt und anschließend die Übereinstimmung der Durchbruchkurven bis zu diesem Punkt überprüft wird.

Die Gesamtbeladung der Aktivkohle mit der organischen Komponente und Wasser wird zusätzlich nach Versuchsende mit Hilfe der Simultanen Thermischen Analyse (STA) ermittelt. Die mit n-Butan oder Toluol und Wasser beladenen Aktivkohleproben

werden dazu jeweils unmittelbar nach den Versuchen in luftdichten Probengläsern zwischengelagert. Das anschließende Verfahren besteht darin, die Gesamtbeladung der Aktivkohle durch Thermogravimetrie zu bestimmen. Dazu wird die Probe auf einer Waage in einem Ofen positioniert und durch gezielte Temperaturerhöhung die Desorption herbeigeführt. Mit einem Trägergasstrom werden die desorbierten Komponenten einem Massenspektrometer zugeführt. Mit Hilfe des Massenspektrometers wird die desorbierte Masse an organischer Komponente bestimmt. Die Wasserbeladung der Aktivkohle wird über Differenzbildung ermittelt.

3.4 Experimente zur reinen Wasserdampfadsorption

Bei den Experimenten zur binären Adsorption von n-Butan und Toluol in feuchter Luft an Aktivkohle werden nur die Durchbruchkurven der organischen Stoffe aufgezeichnet. Die Gleichgewichtsbeladung des adsorbierten Wassers wird wie oben beschrieben mit Hilfe der Simultanen Thermischen Analyse bestimmt. Um weitere Informationen über die reine Wasserdampfadsorption an Aktivkohle zu erhalten, werden die in Kap. 3.3 beschriebenen Versuche mit Wasserdampf als Einzel-Adsorptiv durchgeführt. Da kein Messgerät vorhanden ist, um den Wasserdampfgehalt im Eingangs- und Ausgangsgas quasi-kontinuierlich zu bestimmen, wird die Gleichgewichts-Wasserbeladung gravimetrisch ermittelt. Es wird eine Waage (Firma Sartorius, Type BA 4100S) verwendet, deren Messbereich bei maximal 4000 g liegt. Die Auflösung liegt bei 10 mg. Um messbare Gewichtsveränderungen zu erhalten, wird mit einer Schüttschicht von jeweils 5 g Aktivkohle gearbeitet. Die praktische Vorgehensweise ist die, dass in Abständen von einer Viertelstunde die Schüttung im Adsorber aus dem Filterprüfstand entnommen und gewogen wird. Sobald keine Masseänderung mehr erfasst wird, wird der Versuch beendet. Die Ergebnisse der Versuche bei 17 °C werden überprüft durch die zusätzliche Analyse der Aktivkohle mittels Thermogravimetrie nach Beendigung der gravimetrischen Tests.

3.5 Experimente zur Adsorption von n-Butan oder Toluol in trockener Luft

Zur Untersuchung des Einflusses der Luftfeuchte auf die Adsorption von n-Butan oder Toluol werden auch Versuche zur Einkomponenten-Adsorption der organischen Stoffe in trockener Luft durchgeführt. Die Aufnahme derartiger Durchbruchkurven ist mit Hilfe des in Kap. 3.2 beschriebenen Filterprüfstandes nicht möglich, die Außenluft kann nicht komplett entfeuchtet werden. Daher wird die in Abb. 3.6 schematisch dargestellte Versuchsanordnung verwendet. Vom Filterprüfstand werden lediglich die Dosiereinrichtungen, die Messgeräte und die zugehörige Datenerfassung verwendet. Der Trägergasstrom, Druckluft aus der Versorgung des Labors, ist getrocknet und vorgereinigt. Er wird mit einem Massenflussregler der Mischkammer zugeführt. n-

Butan oder gasförmiges Toluol werden ebenfalls mit Massenflussreglern der Mischkammer zugeführt. Mit dieser Versuchsanordnung können Eingangsvolumenanteile der organischen Komponente von 8 ppm bis 80 ppm stabil bereitgestellt werden. Ein Partikelfilter befreit den Volumenstrom weitergehend von Partikeln. Der Adsorber, die Probenahme, die Messgeräte, die Gasuhr und die Pumpe sind die gleichen, die auch in Verbindung mit dem Prüfstand verwendet werden. Da der Adsorber in diesem Fall aber nicht im Filterprüfstand positioniert ist, wird der Adsorber mit einer Mantelheizung temperiert. Die Temperatur im Adsorber wird mit einem Thermoelement überwacht. Die Auswertung der Versuche erfolgt wie zuvor in Kap. 3.3 beschrieben.

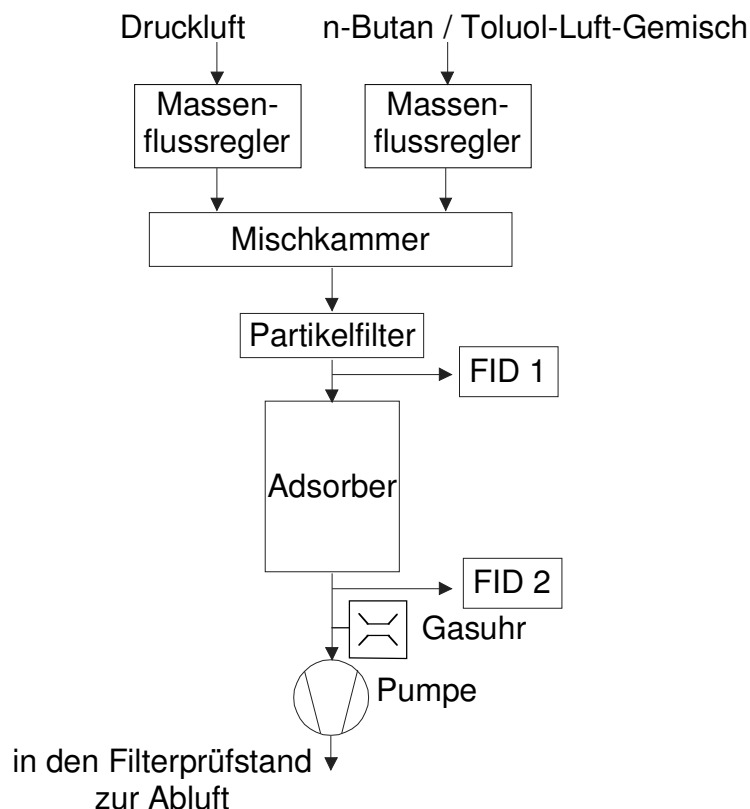


Abb. 3.6: Versuchsanordnung zur Aufnahme von Einzel-Durchbruchskurven von n-Butan oder Toluol in trockener Luft

3.6 Fehlerbetrachtung

Zunächst werden die Messunsicherheiten der einzelnen Eingangsgrößen betrachtet, die Auswirkungen auf die Bestimmung der adsorbierten Masse und damit auf die Gleichgewichts- und die Kinetikwerte haben. Das sind die Messwerte der Temperatur, des absoluten Druckes und der Adsorptivkonzentrationen. Außerdem hat der Volumenstrom durch die Schüttung Einfluss auf die Ergebnisse.

Er wird berechnet mit Hilfe der folgenden Einflussgrößen:

- dem durch die Gasuhr bestimmten Volumen, das über die Versuchsdauer die Schüttung durchströmt hat,
- der Temperatur im Adsorber (entspricht der Temperatur im Prüfstand),
- der Temperatur an der Gasuhr, d. h. der Temperaturabfall in der nicht isolierten Leitung,
- des Druckes im Adsorber und
- des Druckes an der Gasuhr, der aus dem Druck im Adsorber und der Druckdifferenz zwischen Adsorber und Gasuhr berechnet wird.

Der Einfluss der Messunsicherheit bei der Versuchszeitbestimmung, d. h. der Zeitintervalle, wird vernachlässigt. Weiterhin relevant für das untersuchte System sind die Messgrößen: relative Luftfeuchte und Masse des eingewogenen Adsorbens. In Tab. 3.2 sind die Messunsicherheiten, die von den Herstellern angegeben werden, aufgeführt.

Tab. 3.2: Messabweichungen von Anlagenkomponenten

Messgerät	Messgröße	Messbereich/ Einsatzbereich	Messunsicherheit
Thermometer	T	-40 °C–120 °C	± 0,1 °C bei 20 °C, Temperaturabhängigkeit ± 0,005 °C/°C
Hygrometer	φ	0-100 %	0-90 %: ± 2 % relative Feuchte, 90-100 %: ± 3 % relative Feuchte
Absolutdrucksensor	p	900-1100 hPa	± 0,3 hPa bei 20 °C
Differenzdrucksensor	Δp	0-2500 Pa	Linearität < ± 2,5 Pa
Flammenionisationsdetektor eingangsseitig	c_1	bis 10 ppm bis 100 ppm bis 1000 ppm bis 10000 ppm bis 100000 ppm	Linearität: innerhalb einer Dekade ± 2 %, gesamter Messbereich ± 5 % Nachweisgrenze: < 1,5 % des Messbereichsendwertes
Flammenionisationsdetektor ausgangsseitig	c_2	bis 1 ppm bis 10 ppm bis 100 ppm bis 1000 ppm bis 10000 ppm	Linearität: innerhalb einer Dekade ± 2 %, gesamter Messbereich ± 5 % Nachweisgrenze: < 1,5 % des Messbereichsendwertes
Waage	m_{ads}	bis 4,1 kg, Ablesbarkeit 0,01 mg	Reproduzierbarkeit (Standardabweichung) ≤ ± 0,01, Linearitätsabweichung ≤ ± 0,02
Gasuhr	V	für Volumenströme \dot{V} von 0,016 – 2,5 m³/h	bei \dot{V} von 1,25 m³/h – 2,5 m³/h < 1 %

Zur Bestimmung der mittleren relativen Messunsicherheit von Größen, die aus diesen Einflussgrößen berechnet werden, wird das Fehlerfortpflanzungsgesetz verwendet. Da es sich im vorliegenden Fall um einfache Rechenoperationen handelt, sind die entsprechenden Gleichungen ebenfalls einfach. Die mittlere absolute Messunsicherheit einer Größe, die durch Summation gebildet wird, wird nach Gottwald et al. 1997 durch die geometrische Summe der mit ihren Vorfaktoren multiplizierten absoluten Messunsicherheiten der Einflussgrößen bestimmt, siehe Anhang A. Die mittlere relative Messunsicherheit einer Größe, die ein Produkt der Potenzen der Einflussfaktoren ist, wird nach Gottwald et al. 1997 durch die geometrische Summe aus den mit ihren Exponenten multiplizierten relativen Messunsicherheiten dieser Einflussfaktoren beschrieben, siehe ebenfalls Anhang A.

Die mittlere relative Messunsicherheit des Volumenstroms wird wie beschrieben mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz bestimmt. Sie beträgt unter den gegebenen Umständen maximal 2 %.

Wie sich die Messunsicherheiten der vorgenannten Werte auf die berechneten Werte zum Adsorptionsgleichgewicht und der Kinetik auswirken, wird im Folgenden dargestellt.

Aus den Messwerten der Flammenionisationsdetektoren werden die Konzentrationsdifferenzen in den einzelnen Zeitintervallen des Versuches bestimmt. Im Versuchsverlauf nehmen die Konzentrationsdifferenzen ab. Das führt dazu, dass deren relative Messunsicherheit in den jeweiligen Zeitintervallen gegen Ende der Versuche stark ansteigt.

Die Konzentrationsdifferenzen wirken sich direkt auf die Berechnung der jeweiligen adsorbierten Masse in eben diesen Zeitintervallen aus. Zusätzlich zu berücksichtigen sind dabei wie bereits beschrieben der absolute Druck, die Temperatur und der Volumenstrom. Ansteigende Messunsicherheiten der Konzentrationsdifferenzen führen auch zu einem Anstieg der relativen Messunsicherheiten der Werte der in den einzelnen Zeitintervallen adsorbierten Massen.

Die Berechnung der gesamten pro Versuch adsorbierten Masse erfolgt durch Summation der in den Zeitintervallen adsorbierten Massen. Die Berechnung der Messunsicherheit für den Gesamtwert der während eines Versuches adsorbierten Masse wurde anhand von 2 konkreten Beispielen einmal für n-Butan und einmal für Toluol als Adsorptiv unter Nutzung der Messdateien durchgeführt und ergab eine relative Messunsicherheit von jeweils unter 1 %. Dieses Ergebnis lässt sich folgendermaßen erklären. Mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wird die absolute Messunsicherheit der Gesamtmasse aus den absoluten Messunsicherheiten der Einzelmassen berechnet.

Die streben gegen Ende des Versuches gegen Null. Die geringe relative Messunsicherheit der Gesamtmasse ergibt sich dann durch den Bezug auf den Gesamtwert.

Die während des Versuches bis zur Einstellung des Gleichgewichtes adsorbierte Masse der organischen Komponente führt durch Bezug auf die eingesetzte Adsorbensmasse zu der Beladung die zur Eingangskonzentration des Adsorptivs im Gleichgewicht steht. Das Fehlerfortpflanzungsgesetz führt hier bei der Berücksichtigung der relativen Messunsicherheit der Gesamtmasse von 1 % und des relativen Einwaagefehlers von 2 % zu einer mittleren relativen Messunsicherheit der Beladung von 2,24 %.

Fehler bei der Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung und der Bestimmung des Eingangsvolumenanteils wirken sich auf die Korrelationen mit den Isothermengleichungen aus.

Diese wiederum werden zur Berechnung des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten zur Untersuchung der Kinetik verwendet. In den Fehler des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten gehen außerdem ein die Messunsicherheiten von der pro Zeitintervall adsorbierten Masse, der Eingangskonzentration und der Gleichgewichtskonzentration zu der aktuellen Beladung, gemäß Isothermengleichung.

Es sind vielfältige Abhängigkeiten zu berücksichtigen, was dazu führt, dass die Bestimmung der Messunsicherheit für das Gesamtsystem bei der dynamischen Festbettmethode über das Fehlerfortpflanzungsgesetz als kritisch betrachtet wird (Neitsch 2006). Stattdessen wird die mehrfache Durchführung von Versuchen unter den gleichen Bedingungen vorgeschlagen, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Die überwiegende Anzahl der Versuche wurde aus diesem Grund mindestens doppelt durchgeführt. Abb. 3.7 zeigt die gute Übereinstimmung der Durchbruchkurven exemplarisch für n-Butan als Adsorptiv, bei einer Eingangskonzentration von 40 ppm, 23 °C und 70 % relativer Luftfeuchte. Die Wiederholungen von Versuchen zeigen auch, dass die händische Verteilung der Aktivkohlemasse über den Querschnitt des Bypass-Asorbers und die äußerst geringe Schichthöhe keine bedeutenden Auswirkungen bezüglich der Reproduzierbarkeit haben. Starke Schwankungen der Durchbruchkurven von n-Butan treten nur bei entsprechenden Schwankungen der relativen Luftfeuchte auf. Der Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Durchbruchkurven von Toluol ist geringer.

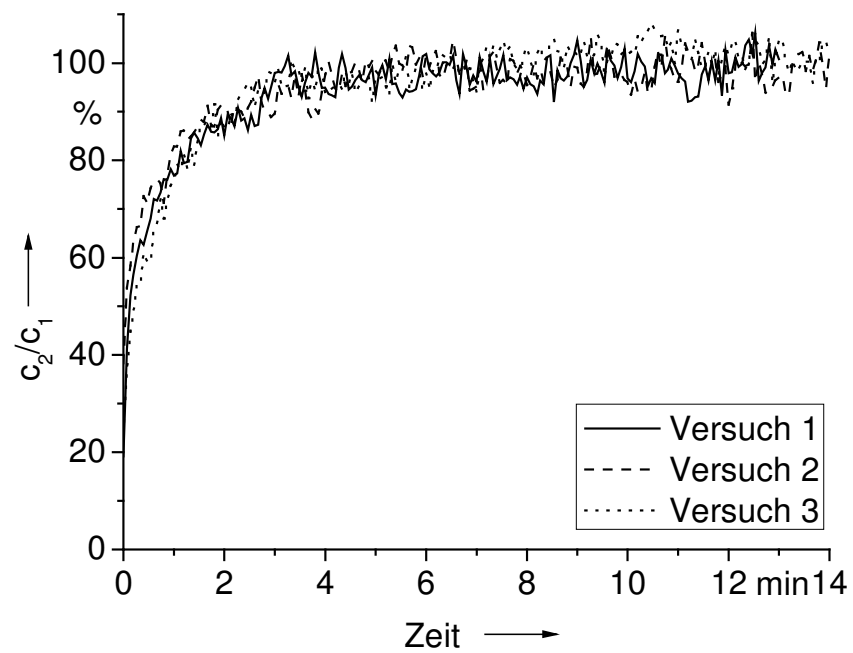


Abb. 3.7: Durchbruchskurve von n-Butan bei 23 °C und 70 % relativer Luftfeuchte (Eingangsvolumenanteil 40 ppm)

4 Ergebnisse Durchbruchskurven

4.1 Durchbruchskurven von n-Butan

Durchbruchskurven von n-Butan bei variierender Eingangskonzentration

Je höher die Eingangskonzentration von n-Butan, desto eher kommt es zu einem Durchbruch durch die Aktivkohleschicht. Für Standardbedingungen von 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte sind die Durchbruchskurven von n-Butan bei Eingangsvolumenanteilen von 2 ppm bis 80 ppm in Abb. 4.1 dargestellt. Die Kurve bei einem Eingangsvolumenanteil von 2 ppm stammt aus einem Einzelversuch mit Feuchteschwankungen während der Versuchsdurchführung. Bei den weiteren Durchbruchskurven handelt es sich um gemittelte Kurven aus jeweils zwei Versuchen. Die Durchbruchzeit sinkt mit steigendem Eingangsvolumenanteil von n-Butan von 150 auf 25 Minuten. Bei der Adsorption an einer Dünnschicht werden hinter der Schüttung nicht die niedrigen Konzentrationen erreicht wie bei einem Festbett. Bereits zu Beginn der Durchbruchsmessung wird nicht die gesamte Prüfgasmenge in der Dünnschicht adsorbiert und es kommt bereits zu einem Durchbruch, dem sogenannten Sofortdurchbruch zum Zeitpunkt Null. Dieser schwankt bei den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Durchbruchskurven von n-Butan bei allen Eingangsvolumenanteilen um den gleichen Wert von ca. 8 %. Es kann kein Anstieg mit steigender Eingangskonzentration beobachtet werden. Dasselbe Verhalten wurde bei anderen Temperaturen oder anderen relativen Luftfeuchten und auch bei der Adsorption der Einzelkomponente n-Butan beobachtet. Der Sofortdurchbruch ist charakteristisch für die Dünnschichtadsorption, bei der sich keine Massentransferzone ausbildet, die sich durch die Schüttung bewegt.

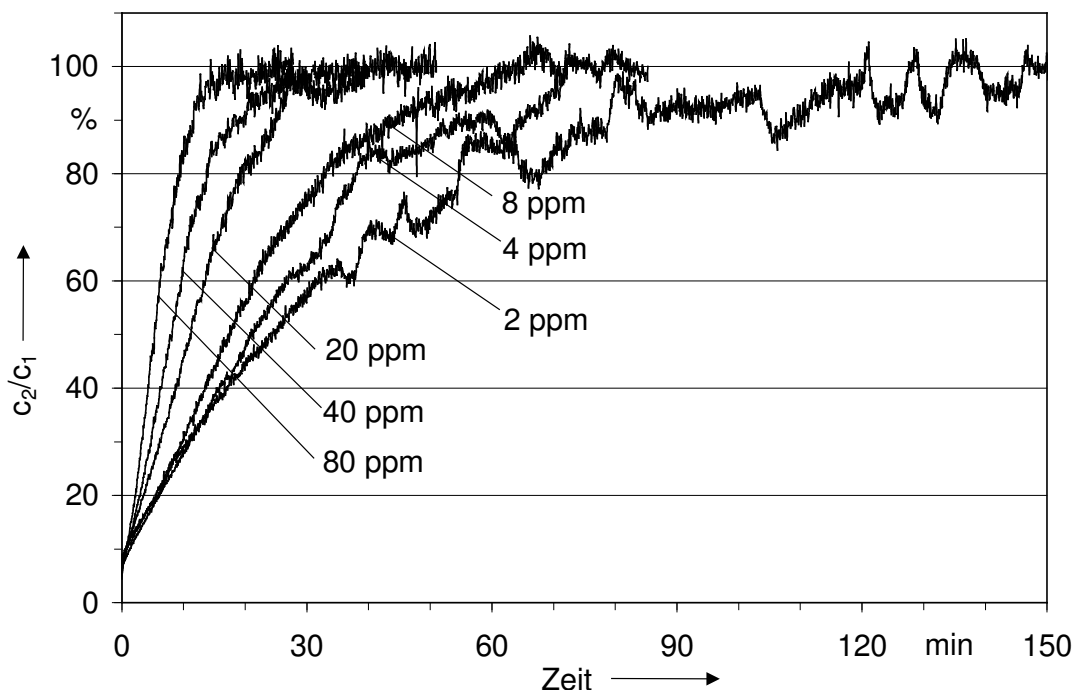


Abb. 4.1: Durchbruchskurven von n-Butan bei variierendem Eingangsvolumenanteil (23 °C, 50 % relative Luftfeuchte)

Durchbruchskurven von n-Butan bei variierender Temperatur

Die physikalische Adsorption als exothermer Prozess ist effektiver bei niedrigeren Temperaturen. Abb. 4.2 zeigt die Durchbruchskurven von n-Butan bei einem Eingangsvolumenanteil von 80 ppm, 50 % relativer Luftfeuchte und bei Temperaturen zwischen 15 °C und 43 °C. Die Kurven bei 33 °C und 43 °C wurden aus Einzelversuchen ermittelt. Daher auch hier die stärkeren Schwankungen. Die genaue Bestimmung der Zeiten bis zum kompletten Durchbruch wird dadurch erschwert. Die Steigung der Durchbruchskurven der organischen Komponente n-Butan wird jedoch wie erwartet größer bei ansteigenden Temperaturen während die Durchbruchzeit sinkt. Bei 15 °C und 23 °C weist die Durchbruchskurve einen leicht s-förmigen Verlauf auf. Bei 33 °C und 43 °C ist der Verlauf degressiv.

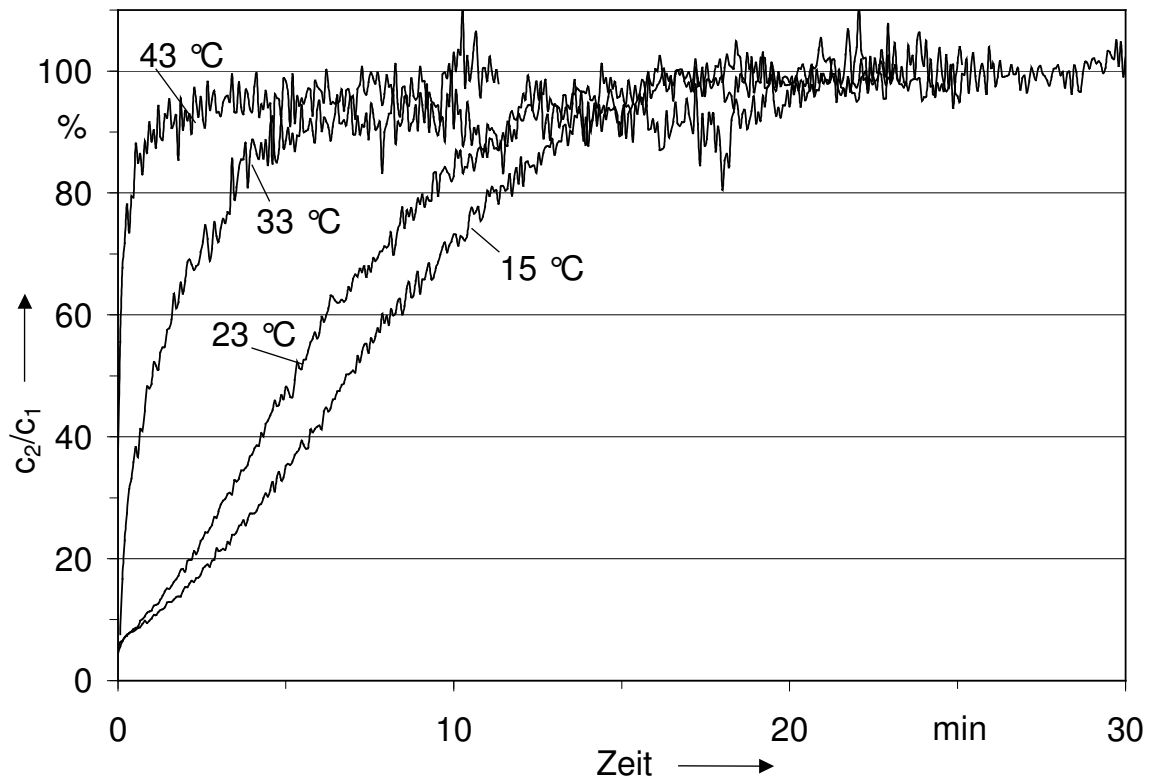


Abb. 4.2: Durchbruchskurven von n-Butan bei variierender Temperatur
(50 % relative Luftfeuchte, Eingangsvolumenanteil 80 ppm)

Durchbruchskurven von n-Butan bei variierender relativer Luftfeuchte

In Abb. 4.3 sind die Durchbruchskurven von n-Butan bei variierenden Luftfeuchten von 0 % bis 90 % dargestellt. Der Eingangsvolumenanteil beträgt jeweils 80 ppm und die Temperatur ist 23 °C. Der Einfluss des Wasserdampfes als zweite Komponente hat bis zu 50 % relativer Luftfeuchte nur einen geringen Einfluss auf die

Durchbruchskurve von n-Butan. Nach vergleichbarem Sofortdurchbruch ist die Steigung der Durchbruchskurve bei 50 % relativer Luftfeuchte höher. Beide Kurven haben einen s-förmigen Kurvenverlauf. Die Durchbruchzeit von n-Butan in trockener Luft bis zum kompletten Durchbruch liegt bei ca. 28 Minuten gegenüber 25 Minuten bei 50 % relativer Luftfeuchte. Die Erhöhung der relativen Luftfeuchte auf 70 % führt zu einem deutlich steileren Anstieg der Durchbruchskurve. Die Kurve weist keinen Wendepunkt mehr auf. Die Durchbruchzeit sinkt auf ca. 8 Minuten. Die weitere Erhöhung der relativen Luftfeuchte auf 90 % führt zu einer weiteren Verkürzung der Durchbruchzeit auf ca. 7 Minuten. Der Unterschied im Kurvenverlauf bei 90 % relativer Luftfeuchte gegenüber dem bei 70 % ist jedoch wesentlich geringer als der zwischen den Durchbruchskurven bei 50 % und 70 % relativer Luftfeuchte.

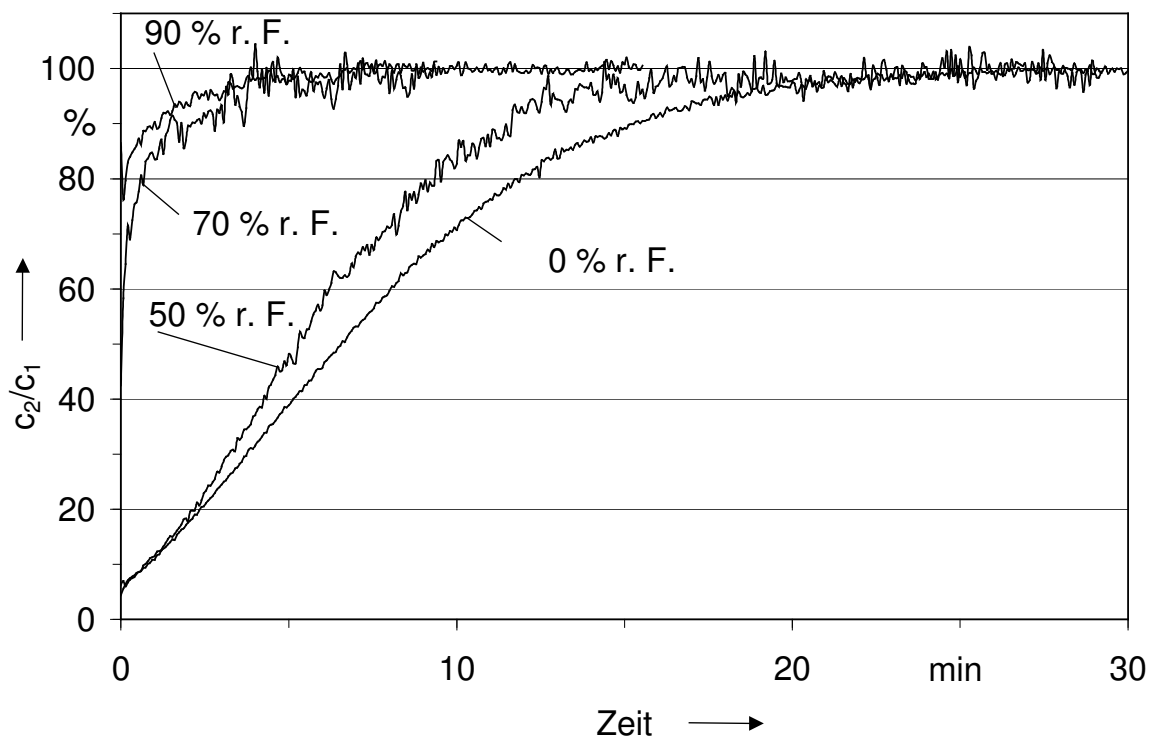


Abb. 4.3: Durchbruchskurven von n-Butan bei variierender relativer Luftfeuchte (23 °C, Eingangsvolumenanteil 80 ppm)

4.2 Durchbruchskurven von Toluol

Durchbruchskurven von Toluol bei variierender Eingangskonzentration

Auch bei Toluol erfolgt der Durchbruch durch die Aktivkohleschicht eher, wenn die Eingangskonzentration von Toluol ansteigt. Als Beispiel sind in Abb. 4.4 die Durchbruchskurven von Toluol bei Eingangsvolumenanteilen zwischen 20 ppm und 80 ppm bei Standardbedingungen von 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte dargestellt. Alle Durchbruchskurven haben einen s-förmigen Verlauf. Der Durchbruch von Toluol durch die Aktivkohleschicht ist wesentlich langsamer als der von n-Butan. Bei einer Eingangskonzentration von 20 ppm Toluol erfolgt der komplette Durchbruch erst nach mehr als 5 Stunden, bei 80 ppm nach einer Stunde. Die Kapazität der Aktivkohle ist für Toluol wesentlich größer.

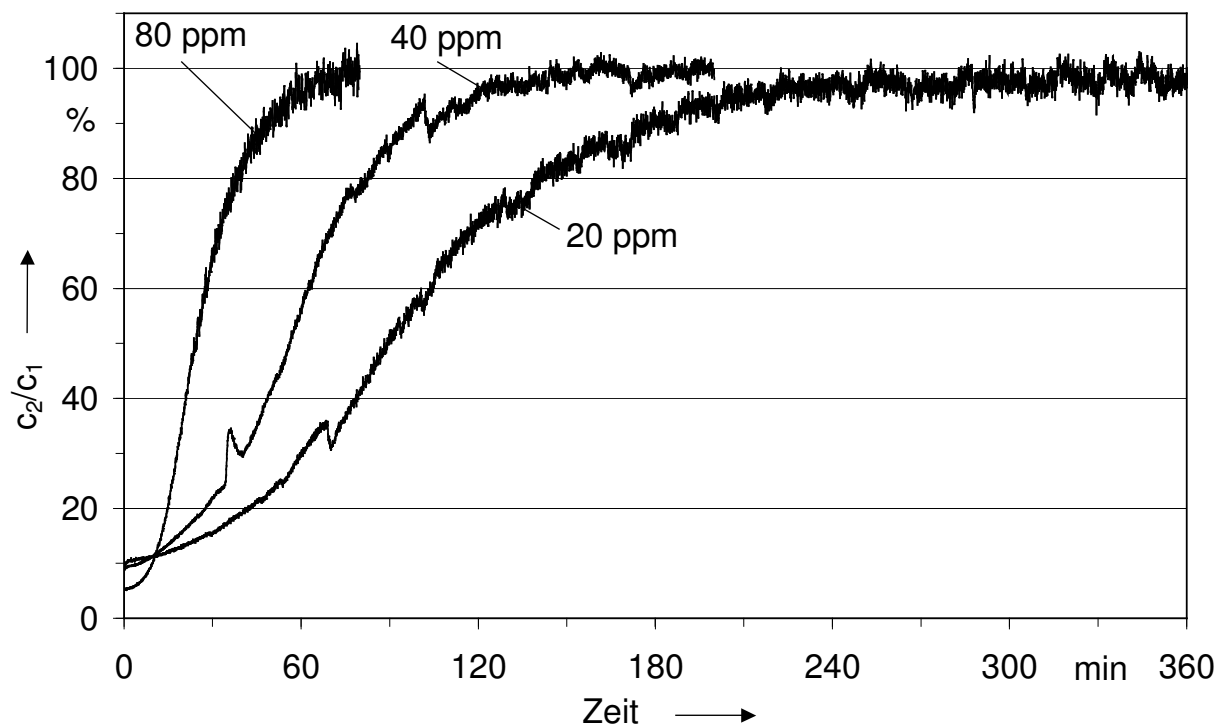


Abb. 4.4: Durchbruchskurven von Toluol bei variierendem Eingangsvolumenanteil (23 °C, 50 % relative Luftfeuchte)

Durchbruchskurven von Toluol bei variierender Temperatur

Abb. 4.5 zeigt Durchbruchskurven von Toluol bei drei verschiedenen Temperaturen, einem Eingangsvolumenanteil von 80 ppm und 50 % relativer Luftfeuchte. Der Einfluss der Temperatur auf die Adsorption von Toluol ist im betrachteten

Temperaturbereich nicht so ausgeprägt wie bei der Adsorption von n-Butan. Wie zu erwarten ist die Steigung der Durchbruchskurve bei 15 °C geringer. Die Durchbruchskurven bei 23 °C und 33 °C zeigen nur zu Beginn einen wahrnehmbaren Unterschied. Ein deutlicher Einfluss der Temperatur auf die Durchbruchzeit liegt nicht vor.

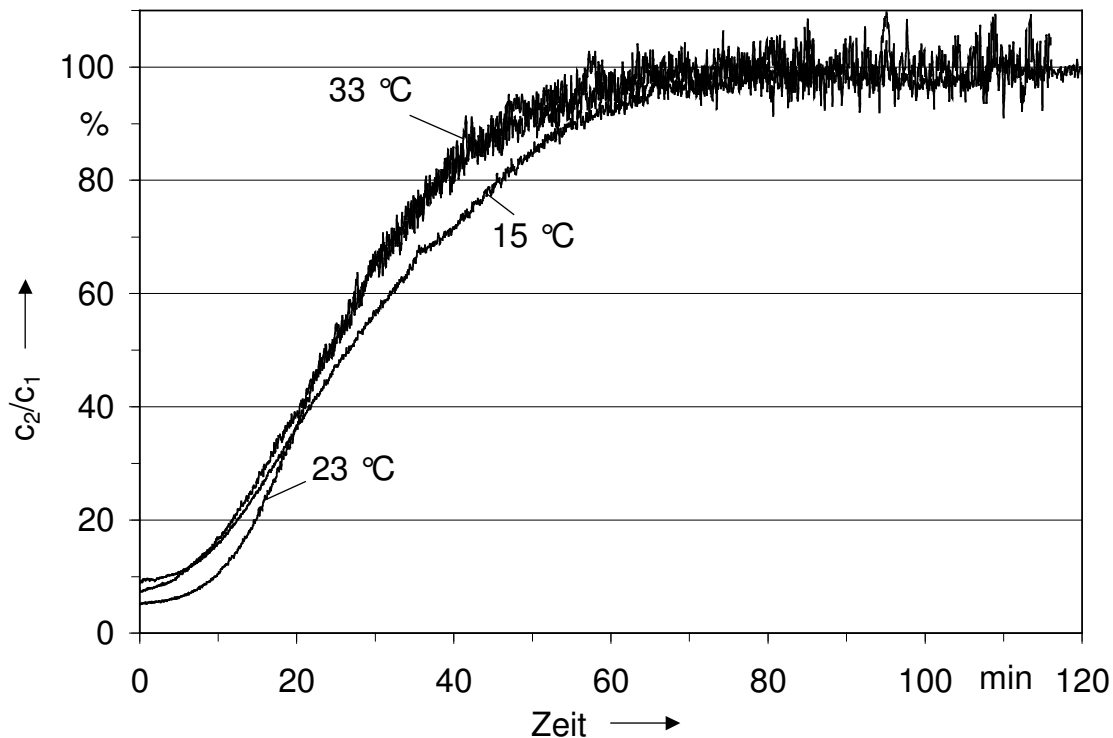


Abb. 4.5: Durchbruchskurven von Toluol bei variierender Temperatur (50 % relative Luftfeuchte, Eingangsvolumenanteil 80 ppm)

Durchbruchskurven von Toluol bei variierender relativer Luftfeuchte

Abb. 4.6 zeigt Durchbruchskurven von Toluol bei verschiedenen relativen Luftfeuchten. Der Eingangsvolumenanteil und die Temperatur betragen 80 ppm und 23 °C. Wie schon bei n-Butan festgestellt, wirkt sich auch bei Toluol die Erhöhung der relativen Luftfeuchte negativ aus. Der Einfluss auf die Adsorption ist bei Toluol jedoch geringer. Der Kurvenverlauf ist bei 0 % und 50 % relativer Luftfeuchte s-förmig, bei 70 % und 90 % degressiv. Wie bei n-Butan ist der Unterschied im Kurvenverlauf bei 90 % relativer Luftfeuchte gegenüber dem bei 70 % geringer als der zwischen den Durchbruchskurven bei 50 % und 70 % relativer Luftfeuchte. Ein deutlicher Einfluss der relativen Luftfeuchte auf den Durchbruchzeitpunkt ist jedoch nicht zu erkennen.

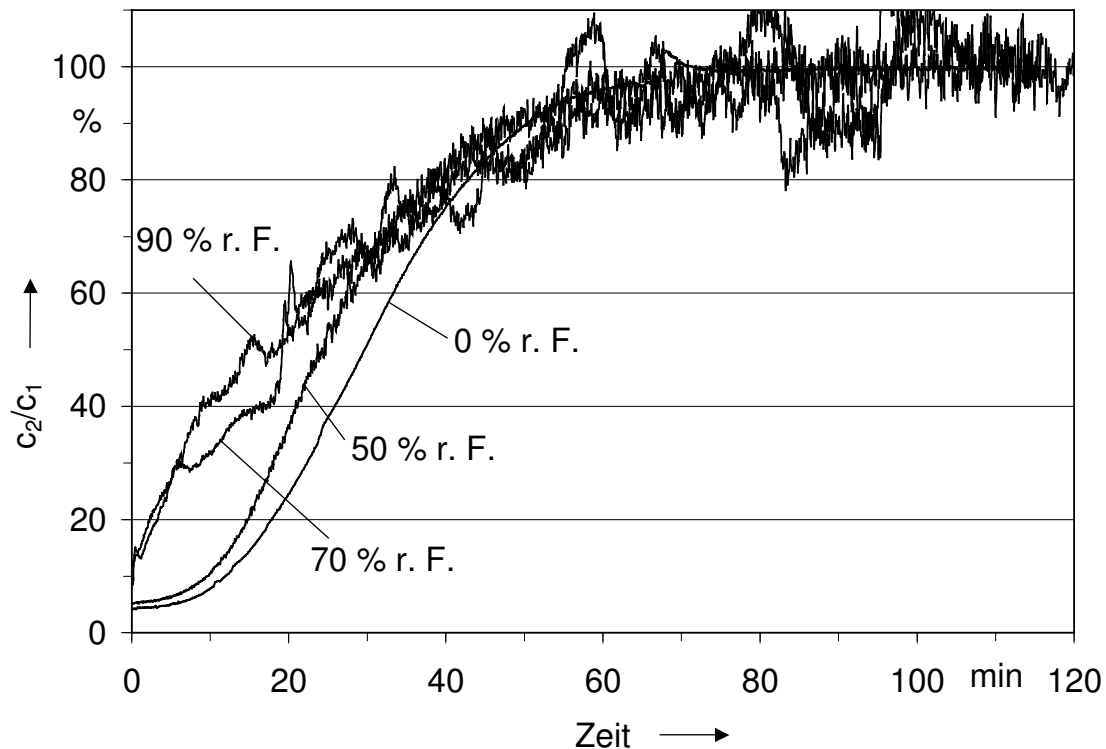


Abb. 4.6: Durchbruchskurven von Toluol bei variierender relativer Luftfeuchte (23 °C, Eingangsvolumenanteil 80 ppm)

4.3 Vergleich der Durchbruchskurven von n-Butan und Toluol

Die Adsorptionskapazität von Aktivkohlen ist für leichterflüchtige Stoffe wie n-Butan geringer als für Schwersieder wie Toluol. Die Durchbruchskurven für beide Stoffe, die bei gleichen Umgebungsbedingungen von 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte sowie Eingangskonzentrationen von 80 ppm aufgenommen wurden, zeigen das deutlich, siehe Abb. 4.7. Der komplette Durchbruch wird bei n-Butan nach ca. 25 Minuten, bei Toluol nach ca. 75 Minuten erreicht. Auch bei sehr ungünstigen Bedingungen für die Adsorption von 33 °C und 90 % relativer Luftfeuchte ändert sich an dem unterschiedlichen Durchbruchsverhalten prinzipiell nichts, siehe Abb. 4.8. Die Durchbruchszeit von n-Butan wird durch die erhöhte Temperatur und relative Luftfeuchte jedoch stärker verkürzt als die von Toluol. Sie sinkt auf ca. 5 Minuten, die von Toluol auf ca. 67 Minuten.

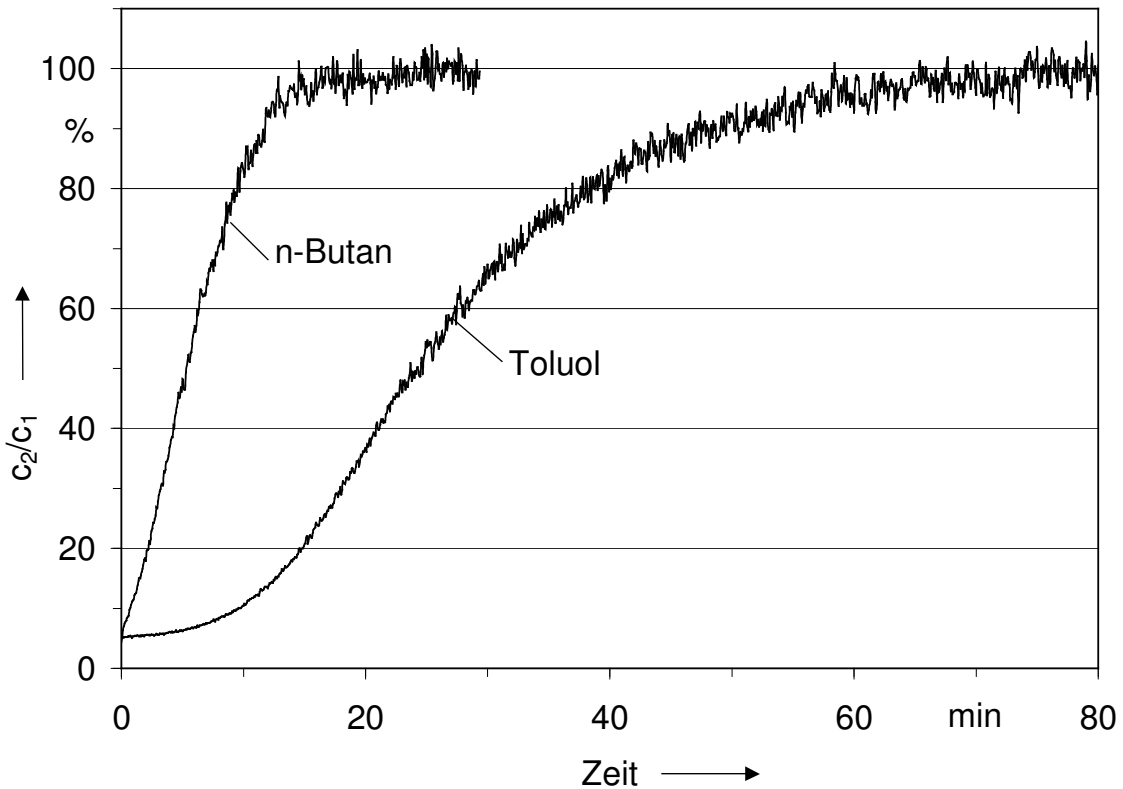


Abb. 4.7: Durchbruchskurven von n-Butan und Toluol in feuchter Luft an Aktivkohle (23 °C, 50 % relative Luftfeuchte, Eingangsvolumenanteil 80 ppm)

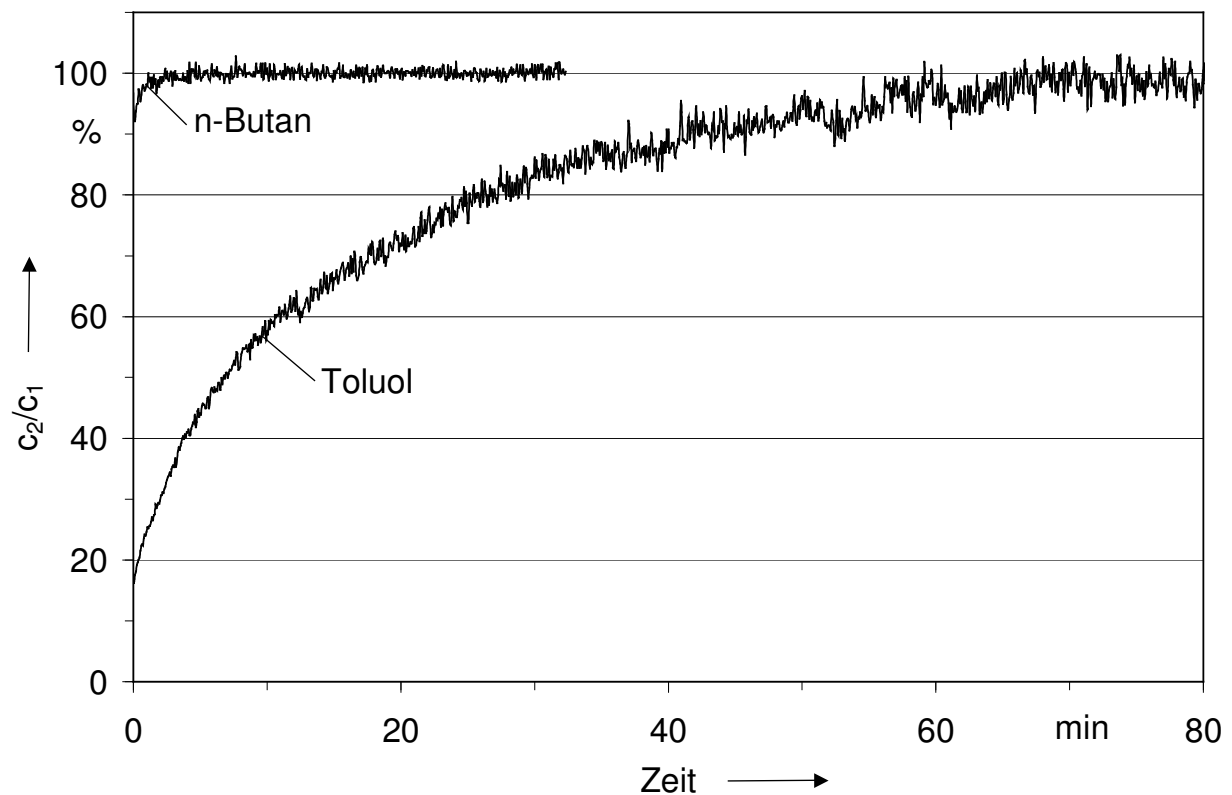


Abb. 4.8: Durchbruchskurven von n-Butan und Toluol in feuchter Luft an Aktivkohle (33 °C, 90 % relative Luftfeuchte, Eingangsvolumenanteil 80 ppm)

5 Ergebnisse Adsorptionsgleichgewicht

5.1 Gleichgewichtsisothermen von Wasserdampf bei der Einkomponenten-adsorption

Bei den Versuchen zur binären Adsorption von n-Butan oder Toluol mit Wasserdampf wird die Feuchte des Trägergases gemessen und über Regler konstant gehalten. Die Wasserdampfkonzentration hinter der Aktivkohleschüttung wird nicht gemessen. Für die weitere Auswertung der Daten zu den binären n-Butan/Wasserdampf- und Toluol/Wasserdampf-Gleichgewichten ist es notwendig, mehr Information zu der Einkomponenten-Isothermen von Wasserdampf an der verwendeten Aktivkohle zu besitzen. Die Gleichgewichtswerte von Wasserdampf wurden, wie in Kap. 3.4 beschrieben, mit Hilfe der Strömungsmethode gravimetrisch ermittelt. Die Ergebnisse der Versuche bei 17 °C wurden zusätzlich überprüft, indem nach Beendigung der Versuche die in der jeweiligen Adsorbensschüttung aufgenommene Wasserdampfmenge mit Thermogravimetrie bestimmt wurde. Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend, die mit Thermogravimetrie ermittelten Werte weichen maximal 14 % von den gravimetrisch bestimmten Werten ab. In Abb. 5.1 sind die gravimetrisch mit der Strömungsmethode ermittelten Wasserbeladungen als Funktion der relativen Luftfeuchte bei 15, 17, 23 und 33 °C aufgetragen. Die Wasserbeladungen werden als spezifische adsorbierte Volumina dargestellt. Es ist der für die Wasserdampfadsorption typische s-förmige Verlauf der Isothermen zu erkennen (Typ V nach Brunauer et al. 1940). Bei relativen Luftfeuchten unter 50 % ist der Anstieg der Isothermen-Werte gering. Wie in Kap. 2 beschrieben, werden in diesem Bereich zunächst nur einige Wassermoleküle an den Primärzentren der Adsorbens-Oberfläche gebunden. Im Bereich der relativen Luftfeuchten von 50 % bis 70 % steigt die Wasserbeladung stark an. Das wird darauf zurückgeführt, dass an den adsorbierten Wassermolekülen, den Sekundärzentren, über Wasserstoffbrücken weitere Wassermoleküle angelagert werden und dieser Vorgang bei steigenden Wasserdampfdrücken zur Füllung des Mikroporenvolumens führt. Eine weitere Steigerung der relativen Luftfeuchte über 70 % hinaus führt nur noch zu einer geringen Steigerung der Beladung. Das lässt sich auf die vollständige Auffüllung der Mikroporen zurückführen. Dubinin 1980 berichtet, dass die Adsorptionswärme von Wasserdampf an Aktivkohle ungefähr der Kondensationswärme entspricht. Er leitet daraus ab, dass die Wechselwirkungen bei der Adsorption von Wasserdampf denen bei der Kondensation entsprechen.

Es fällt auf, dass das Adsorptionsgleichgewicht des Wasserdampfes an der verwendeten Aktivkohle im untersuchten Temperaturbereich nur wenig von der Temperatur abhängt. Für die weiteren Betrachtungen wird die Temperaturabhängigkeit ver-

nachlässigt, die Messdaten aller untersuchten Temperaturen werden gemeinsam jeweils mit einer Modellgleichung korreliert.

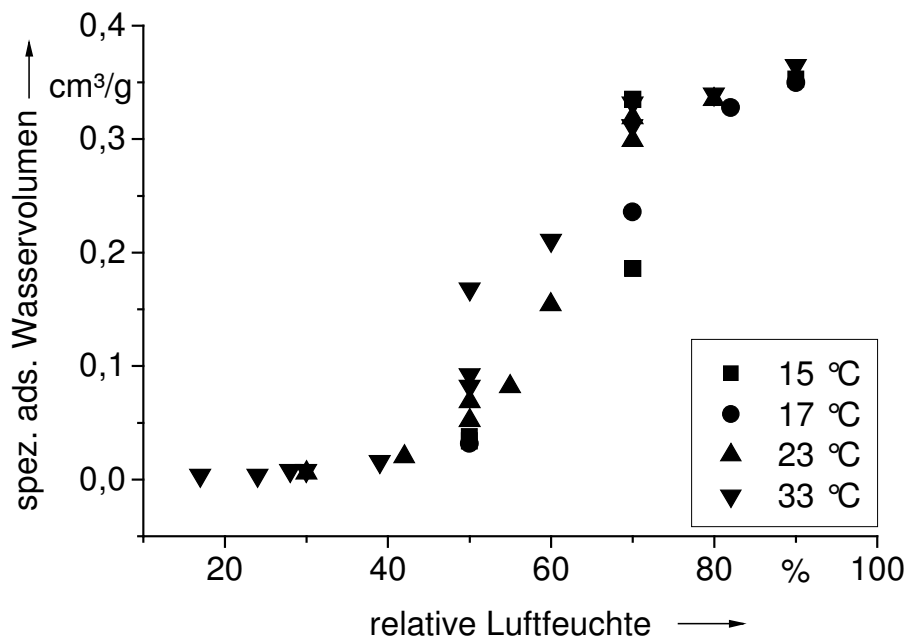


Abb. 5.1: Spezifische adsorbierte Wasservolumina in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und der Temperatur

Zur Korrelation der Messdaten werden vier Isothermen-Gleichungen verwendet, die Dubinin-Serpinsky- (Gl. 2.2-5), die Talu-Meunier- (Gln. 2.2-6 bis 2.2-8), die Dubinin-Astakhov- (Gl. 2.2-13) und die Dubinin-Radiuskevich-Gleichung (Gl. 2.2-14). Die Korrelation in diesem Fall und bei allen weiteren Korrelationen, die in dieser Arbeit beschrieben werden, erfolgt mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus. Zur Bewertung der Anpassungsgüte wird das reduzierte Chi-Quadrat verwendet. Je kleiner der Wert des reduzierten Chi-Quadrates, desto besser die Korrelation. Die ermittelten Funktionen sind neben den Messdaten in Abb. 5.2 dargestellt. Die ermittelten Parameter der Gleichungen sowie die reduzierten Chi-Quadrat-Werte der D-S-, D-A- und D-R-Gleichung zeigt Tab. 5.1. Die beste Korrelation der Messwerte gemäß Chi-Quadrat-Wert gelingt mit der Isothermengleichung nach Dubinin-Radushkevich. Die Anpassung der Talu-Meunier-Gleichung an die Messdaten mit Hilfe der nichtlinearen Regression war weniger erfolgreich. Das wird auf Probleme bei der Parameterinitialisierung zurückgeführt.

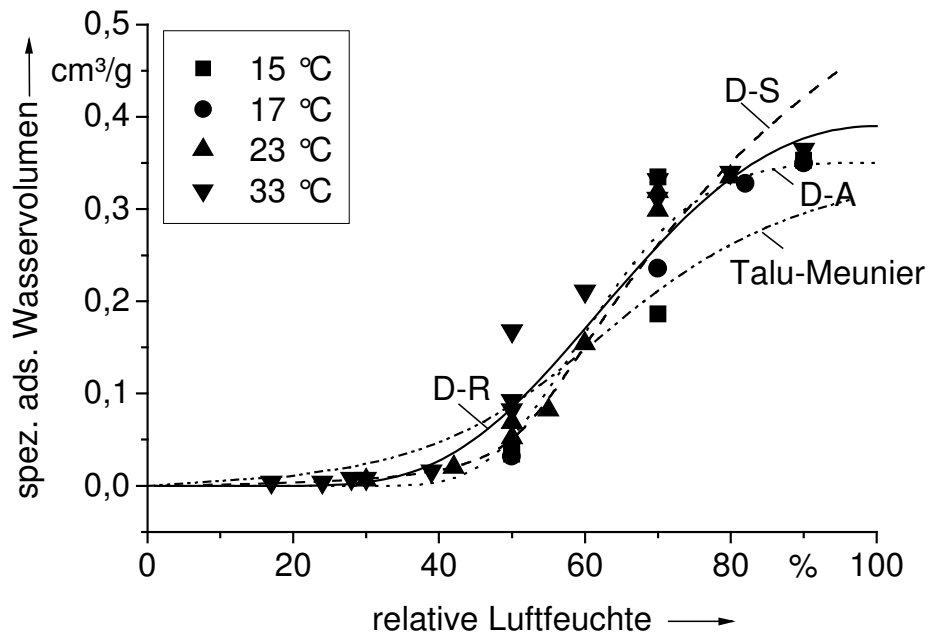


Abb. 5.2: Wasserdampf-Isothermenmessdaten und Korrelationen mit Isothermen-Gleichungen

Tab. 5.1: Parameter der Isothermen-Gleichungen nach Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov und Dubinin-Serpinsky (in der Form nach Nastaj und Ambrozek 2001) ermittelt durch Anpassung an Messwerte

Gleichung	P_1	P_2	P_3	red. Chi^2
D-R	0,00039	1,78506	-	1,4988E-9
D-A	0,35494	1,77812	3,03651	0,00097
D-S	1885,28	0,00583	1,0005	0,00185

5.2 Adsorptionsgleichgewicht von n-Butan und Wasserdampf

Zur Ermittlung von Gleichgewichtswerten von Butan in trockener und feuchter Luft wird wie beschrieben mit der Strömungsmethode eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt. Als Parameter werden die Eingangskonzentrationen von n-Butan, die relative Luftfeuchte sowie die Temperatur variiert. Einen Überblick über die durchgeführten Experimente gibt Tab. 5.2.

Tab. 5.2: Parameter der durchgeführten Experimente zur Butanadsorption

T	φ	n-Butan-Volumenanteil in ppm					
in °C	in %	2	4	8	20	40	80
15	50			x	x	x	x
15	70		x	x	x	x	x
15	90		x	x	x	x	x
23	0			x	x	x	x
23	50	x	x	x	x	x	x
23	60					x	x
23	70	x	x	x	x	x	x
23	90		x	x	x	x	x
33	0			x	x		x
33	50		x	x	x	x	x
33	60		x	x			
33	70		x	x	x	x	x
33	90		x	x	x	x	x

Mit Hilfe einer Massenbilanz wird die jeweils adsorbierte Masse an n-Butan auf der eingesetzten Aktivkohle (0,79 g) berechnet. Auf diese Weise werden Isothermenwerte bei 3 verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Adsorptiv-Zusammensetzungen ermittelt.

Zur Untersuchung des Einflusses der relativen Luftfeuchte auf die Adsorption von n-Butan an Aktivkohle sind in Abb. 5.3 beispielhaft die Isothermenwerte bei 23 °C und variierender relativer Luftfeuchte dargestellt. Aufgetragen ist das spezifische adsorbierte Volumen von n-Butan über dem Partialdruck von n-Butan. Die Anwesenheit von Wasserdampf auf die Butan-Adsorption hat bis zu relativen Luftfeuchten von 50 % nur einen geringen Einfluss auf die Kapazität der Aktivkohle für Butan. Erst bei relativen Luftfeuchten größer als 50 % ist der Einfluss des konkurrierenden Wasserdampfes deutlich erkennbar. Allerdings sinkt die Kapazität von Butan bei der weiteren Erhöhung der relativen Luftfeuchte von 70 auf 90 % nicht weiter so

sprunghaft wie zuvor. Zur Erklärung wird hier die Adsorptionsisotherme von reinem Wasserdampf an der betrachteten Aktivkohle (Abb. 5.1) verwendet. Bis zu 50 % relativer Feuchte ist die Kapazität der Aktivkohle für Wasserdampf nur gering, dann steigt sie stark an, um dann mit weiterer Erhöhung der relativen Luftfeuchte nur noch gering zu steigen. Bei der binären Adsorption von n-Butan und Wasserdampf scheint die Anwesenheit von n-Butan die Adsorption von Wasserdampf nur gering zu beeinflussen, wohingegen der Wasserdampf die Adsorption von n-Butan bei relativen Luftfeuchten größer 50 % gravierend beeinträchtigt. Unterstützt werden diese Ergebnisse für das System n-Butan und Wasserdampf an Aktivkohle durch Ahnert und Heschel 2001. Sie machen zum Einfluss von Wasserdampf auf die Butan-Adsorption bei 30 °C folgende qualitative Aussage: Bis zu 40 % relativer Luftfeuchte ist kein Einfluss zu verzeichnen, überschreitet die relative Luftfeuchtigkeit 60 %, sinkt die Kapazität der Aktivkohle für Butan.

Weitere Diagramme, welche die Ergebnisse bei 15 °C und 33 °C zeigen, sind dem Anhang B zu entnehmen. Der Einfluss des Wasserdampfes auf die Adsorption von n-Butan verhält sich auch bei den weiteren betrachteten Temperaturen analog.

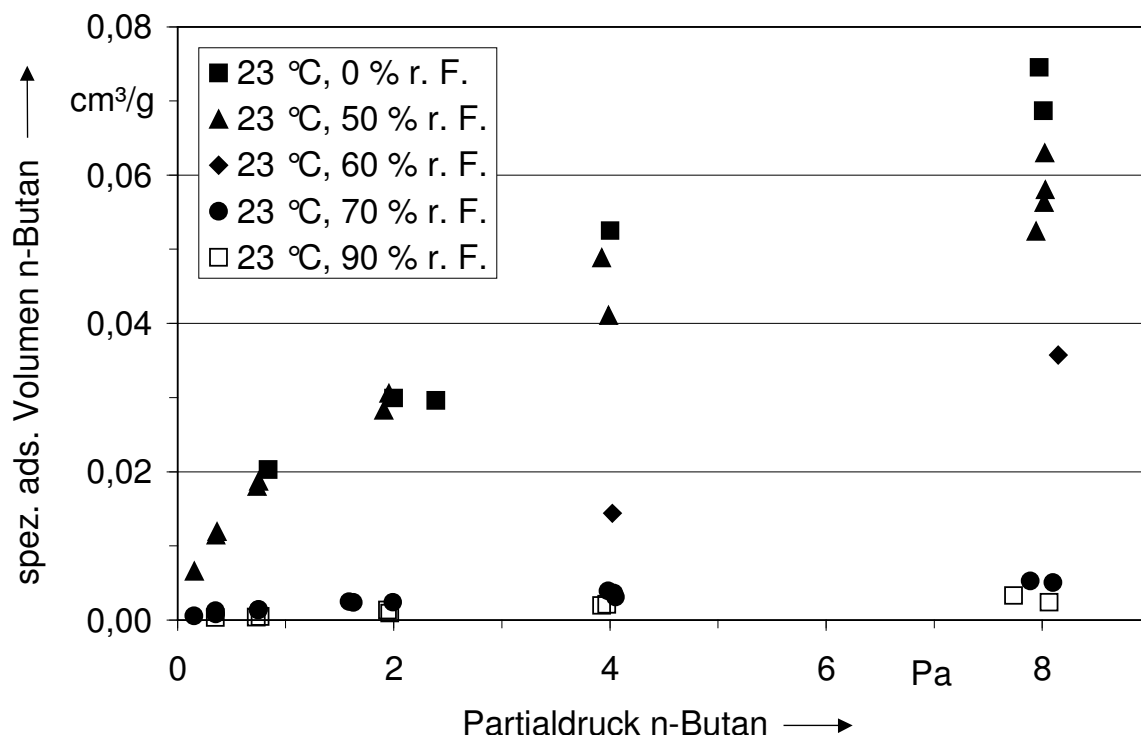


Abb. 5.3: Isothermenwerte von n-Butan bei 23 °C und relativen Luftfeuchten von 0 %, 50 %, 70 % und 90 %

Die beschriebenen Zusammenhänge werden in der folgenden Darstellung zusätzlich verdeutlicht, siehe Abb. 5.4. Aufgetragen ist darin das spezifische adsorbierte Volu-

men von n-Butan über dem spezifischen adsorbierten Volumen des Wassers bei 23 °C. Parameter sind der Eingangspartialdruck von n-Butan und die relative Luftfeuchte. Der entsprechende Eingangspartialdruck ist durch unterschiedliche Symbole gekennzeichnet. Die Bereiche verschiedener relativer Luftfeuchte sind im Diagramm durch senkrechte Linien gekennzeichnet und voneinander abgetrennt. In Abb. 5.4 wird zusätzlich deutlich, dass steigende Wasserdampfpartialdrücke die Adsorption von n-Butan stark beeinflussen, umgekehrt aber höhere Partialdrücke von n-Butan sich kaum auf die Adsorptionskapazität von Wasser auswirken. Das lässt darauf schließen, dass bei der Coadsorption von n-Butan und Wasserdampf keine konkurrierende Adsorption im eigentlichen Sinne stattfindet. Diese Tatsache unterstreicht den Gegensatz zwischen den Adsorptiven n-Butan und Toluol, wie im Weiteren gezeigt wird.

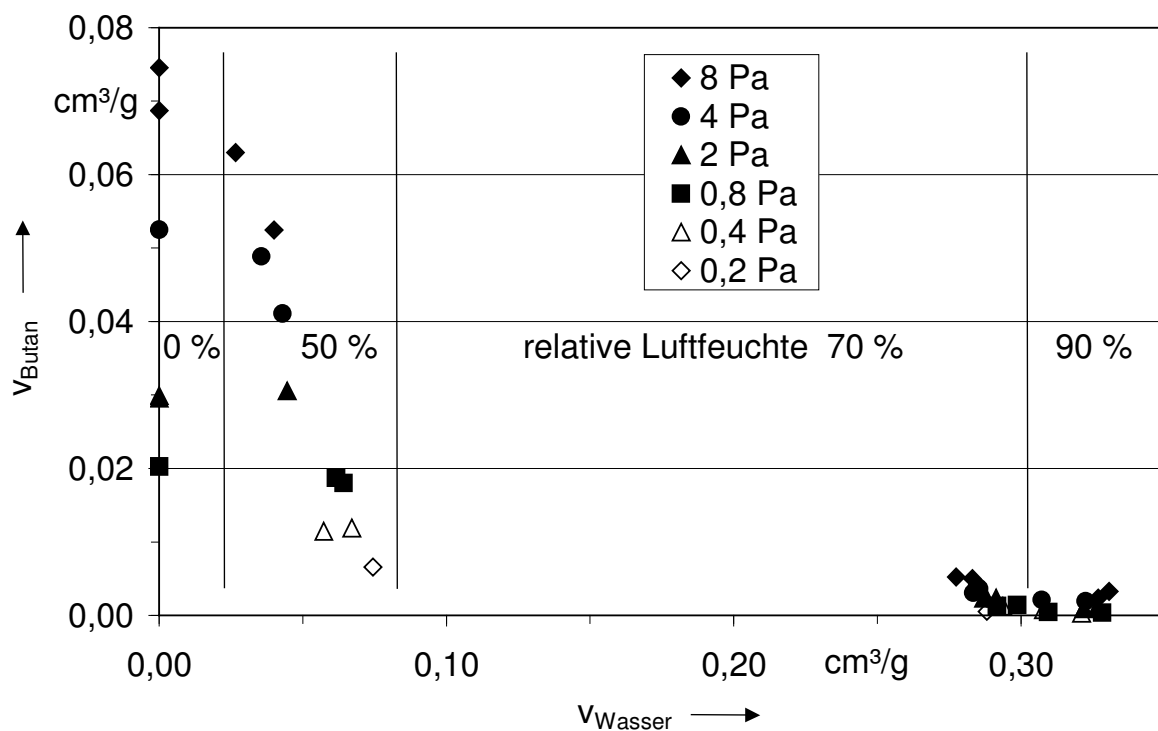


Abb. 5.4: Zusammenhang zwischen den spezifischen adsorbierten Volumina von n-Butan und Wasserdampf bei verschiedenen Eingangsvolumenanteilen von n-Butan und relativen Luftfeuchten von 0 %, 50 %, 70 % und 90 %

Die Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die binäre Adsorption von n-Butan und Wasserdampf an Aktivkohle wird durch den Versuchsparameter der relativen Luftfeuchte eingeschränkt. Eine Temperaturänderung führt bei Beibehaltung der relativen Luftfeuchte immer auch zu einer Änderung der Gemischzusammensetzung. Der alleinige Einfluss der Temperatur auf die Adsorption ist in der vorliegenden Arbeit demnach prinzipiell nur anhand der Versuche mit der orga-

nischen Komponente in trockener Luft zu ermitteln. Grundsätzlich verläuft die physikalische Adsorption als exothermer Prozess besser bei niedrigen Temperaturen. Die Versuchsergebnisse bestätigen das. In Abb. 5.5 sind die experimentell in Einzelversuchen ermittelten Isothermenwerte von n-Butan in trockener Luft bei 23 °C und 33 °C dargestellt. Aufgetragen ist das spezifische adsorbierte Volumen von n-Butan über dem Partialdruck von n-Butan. Trotz des geringen Temperaturunterschiedes werden bei der geringeren Temperatur von 23 °C höhere Beladungen der Aktivkohle als bei 33 °C erzielt.

Bei der binären Adsorption von n-Butan bei konstanten relativen Luftfeuchten von 50 %, 70 % und 90 % wirkt sich ein Temperaturanstieg von 15 °C auf 23 °C und 33 °C analog aus. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass zusätzlich zur Temperaturveränderung eine Änderung der Gemischzusammensetzung auftritt.

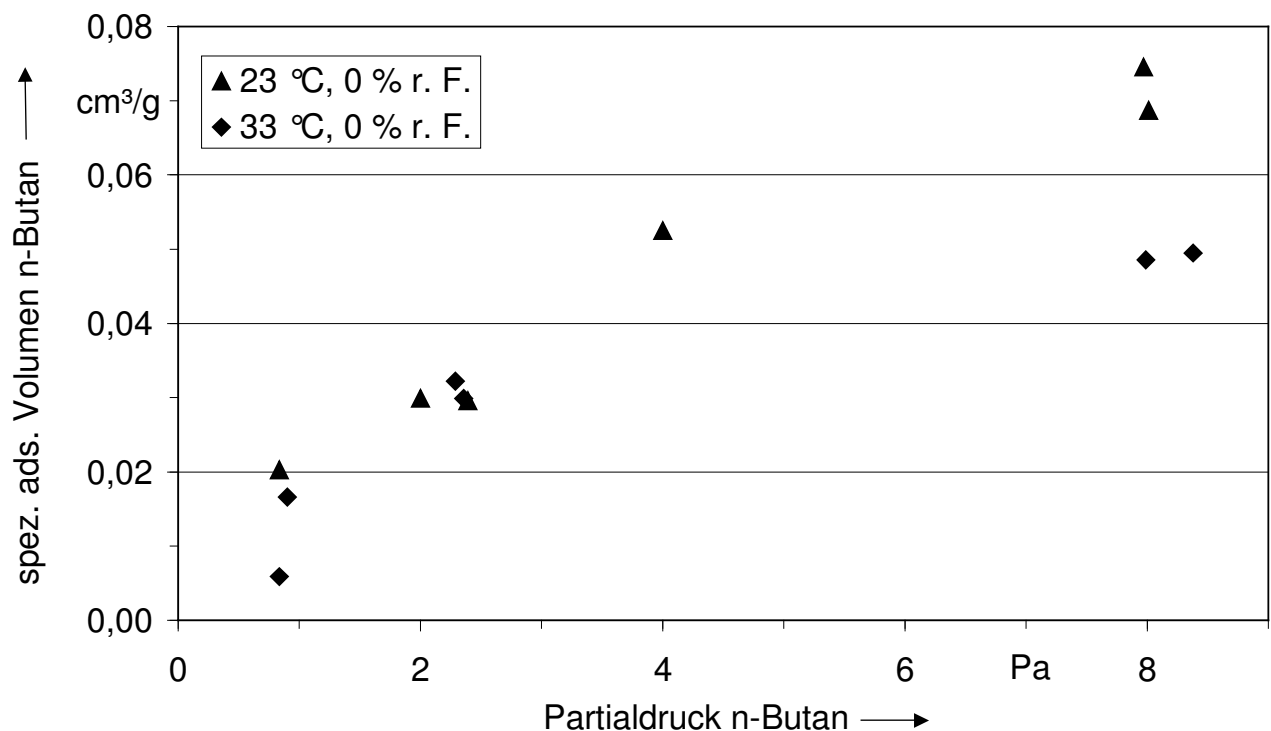


Abb. 5.5: Experimentell aus Einzelversuchen ermittelte Isothermenwerte von n-Butan in trockener Luft bei 23 °C und 33 °C

5.2.1 Korrelation der Isothermenmesswerte von n-Butan mit der Isothermengleichung nach Markham und Benton

Zur Korrelation der durch Experimente ermittelten Isothermenwerte von n-Butan in Luft mit verschiedenen relativen Feuchten werden verschiedene Ansätze verfolgt. Begonnen wird mit der Isothermengleichung nach Markham und Benton 1931 (Gl. 2.2-3), welche die Erweiterung der Langmuir-Isotherme für die Mehrkomponenten-Adsorption darstellt. Sie ist, wie bereits in Kap. 2 beschrieben, mathematisch leicht handhabbar und wird daher häufig für die Berechnung dynamischer Adsorptionvorgänge verwendet, auch wenn sie in der Literatur häufig als nur eingeschränkt geeignet beschrieben wird. Die Tatsache, dass bei dem vorliegenden Adsorptionssystem die Grundvoraussetzungen für die Anwendung (die adsorbierte Phase sollte die Eigenschaften einer idealen Lösung mit den Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i=1$ aufweisen) nicht gegeben sind, wird hier zunächst vernachlässigt. Die Gleichung der Markham-Benton-Isotherme lautet für n-Butan in dem vorliegenden Adsorptivgemisch aus n-Butan und Wasserdampf in Luft

$$X_B = X_{mon,B} \cdot \frac{b_{L,B} \cdot p_B}{1 + b_{L,B} \cdot p_B + b_{L,W} \cdot p_W} \quad (5.2-1)$$

Dabei ist X_B die Beladung des Adsorbens mit n-Butan, $X_{mon,B}$ entspricht der monomolekularen Beladung mit n-Butan, $b_{L,B}$ sowie $b_{L,W}$ sind die Langmuirkonstanten und p_B sowie p_W die Partialdrücke von n-Butan und Wasser.

Bei der Korrelation der experimentell ermittelten Isothermenwerte von Butan in trockener Luft mit der Langmuir-Isotherme (Gl. 2.2-1) und in feuchter Luft mit der Markham-Benton-Isotherme (Gl. 5.2-1) werden Werte des zuvor beschriebenen reduzierten Chi-Quadrates kleiner als 10^{-5} erzielt. Die Isothermen-Funktionen mit den durch Korrelation ermittelten Parametern zeigt Abb. 5.6 beispielhaft für 23 °C. Der Schnittpunkt der Isothermengleichungen für 0 % und 50 % relativer Luftfeuchte entsteht dadurch, dass die Korrelation der jeweiligen Isothermenwerte bei unterschiedlicher Luftfeuchte unabhängig voneinander erfolgte.

Die Analyse der bei verschiedenen relativen Luftfeuchten ermittelten Parameter der Markham-Benton-Isotherme führt zu folgenden Ergebnissen. Der Wert des Parameters $X_{mon,B}$ für n-Butan nimmt bei allen betrachteten Temperaturen mit steigender relativer Feuchte ab, siehe Abb. 5.7. Da $X_{mon,B}$ der Beladung bei monomolekularer Belegung entspricht, ist nachvollziehbar, dass bei steigender Feuchte und stark ansteigender Wasseradsorption (siehe Abb. 5.2) der Wert von $X_{mon,B}$ entsprechend sinkt. Die Langmuirkonstanten $b_{L,B}$ und $b_{L,W}$ zeigen bei veränderlicher relativer Luftfeuchte dagegen kein konsistentes Verhalten und werden nicht näher betrachtet.

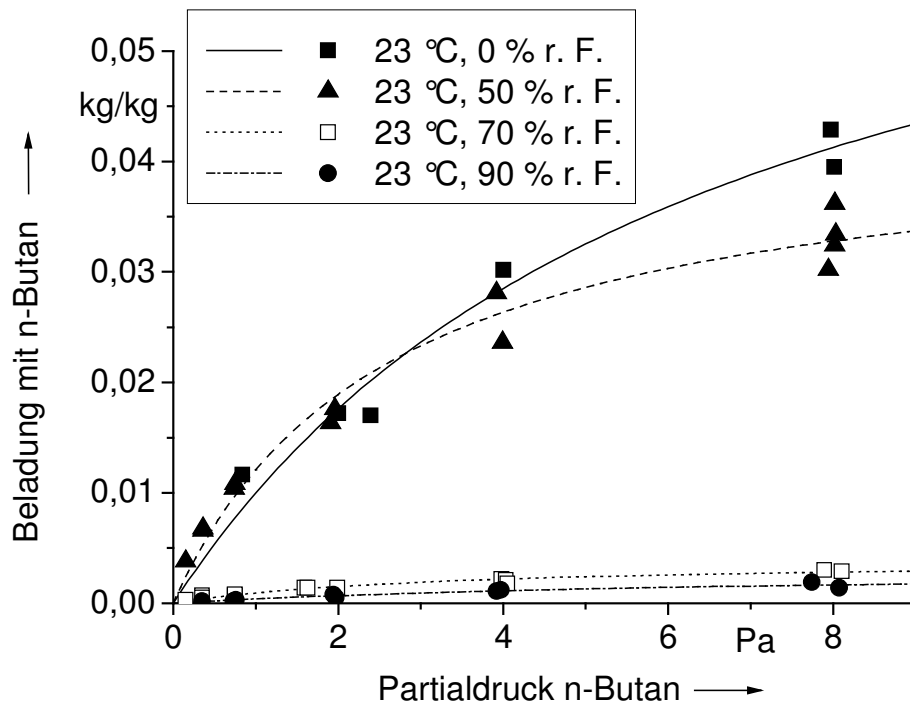


Abb. 5.6: Korrelation der Isothermenwerte von n-Butan bei 23 °C und relativen Luftfeuchten von 0 %, 50 %, 70 % und 90 % mit den Isothermengleichungen nach Langmuir bzw. nach Markham und Benton

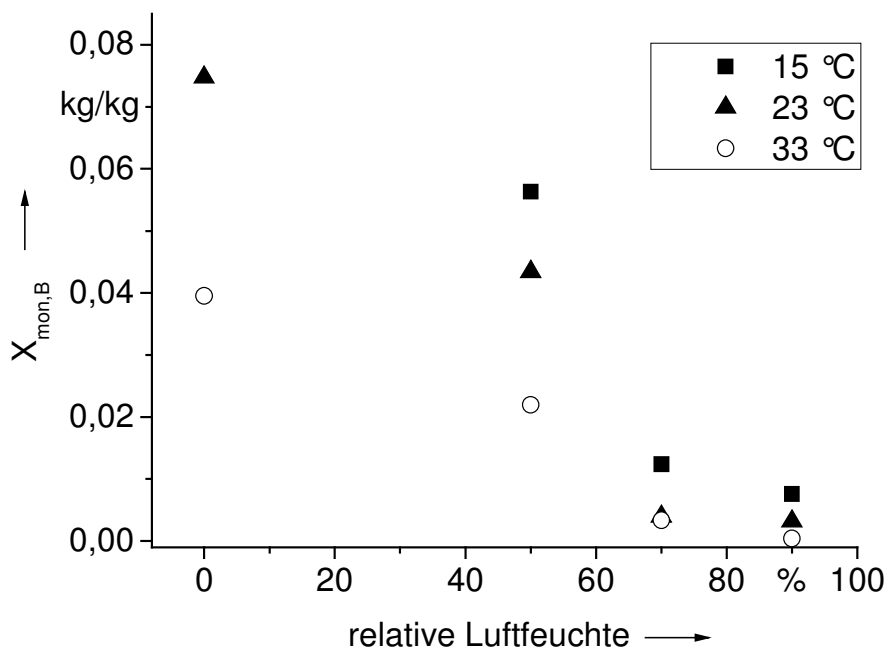


Abb. 5.7: Abhängigkeit der durch Korrelation ermittelten Werte von $X_{mon,B}$ von relativer Luftfeuchte und Temperatur

5.2.2 Übertragung der ermittelten Markham-Benton-Isothermengleichungen für n-Butan auf andere Temperaturen und relative Luftfeuchten

Zur Übertragung der Markham-Benton-Gleichung bzw. der Langmuir-Gleichung auf andere Temperaturen wird zunächst die Adsorption von n-Butan in trockener Luft betrachtet. Eine Temperaturänderung wirkt sich in der Langmuir-Adsorptions-Isotherme (Gl. 2.2-1) auf die Langmuirkonstante b_L (Gl. 2.2-2) aus. Eine Übertragung der Isothermen-Gleichung für n-Butan, die durch Korrelation der Messwerte bei 23 °C mit der Langmuir-Gleichung gewonnen wird, auf 33 °C ist durch die bloße Berücksichtigung der veränderten Temperatur in der Langmuirkonstante b_L gemäß Gl. 2.2-2 möglich, siehe Abb. 5.8. Der Wert des reduzierten Chi-Quadrates beträgt $2 \cdot 10^{-5}$. Darin werden die experimentell ermittelten Isothermenwerte von n-Butan in trockener Luft an Aktivkohle bei 23 °C und 33 °C gezeigt. Die durch Korrelation mit den Messwerten bei 23 °C gewonnene Langmuir-Isotherme ist als durchgezogene Linie dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt die daraus auf 33 °C übertragene Langmuir-Isotherme wieder. Die Übertragung der durch Korrelation mit den Messwerten bei 33 °C ermittelten Langmuir-Isotherme auf 23 °C führt bei analoger Vorgehensweise zu einem reduzierten Chi-Quadrat von $5 \cdot 10^{-5}$.

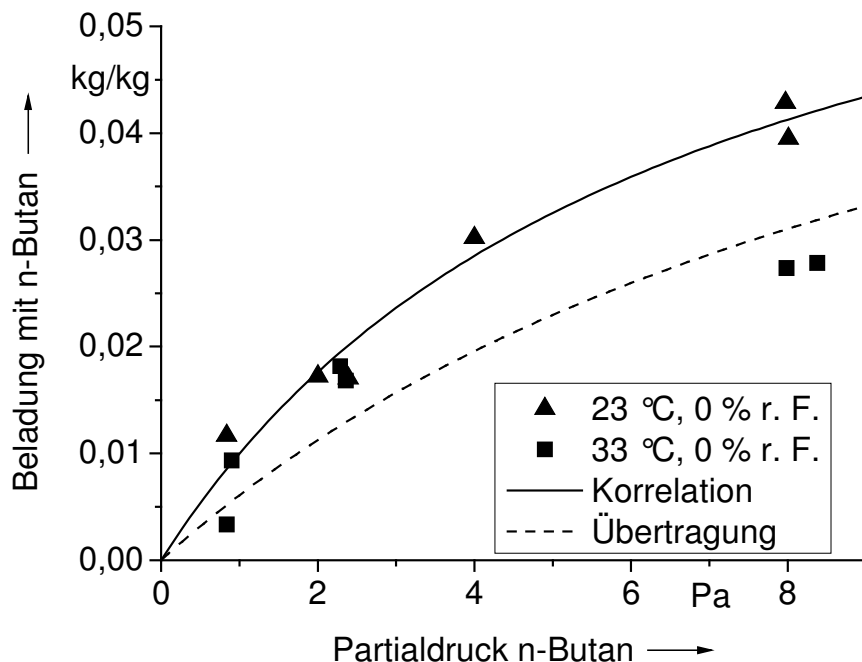


Abb. 5.8: Übertragung der Langmuir-Isothermengleichung von n-Butan in trockener Luft von 23 °C auf 33 °C

Die Möglichkeit der Übertragung der Adsorptionsisothermen nach Markham und Benton für n-Butan in feuchter Luft auf andere Temperaturen bei konstanter relativer Luftfeuchte wird in analoger Vorgehensweise untersucht. In der Isothermengleichung (Gl. 5.2-1) ändern sich die Parameter $b_{L,B}$ und $b_{L,W}$ wie zuvor gemäß

$$b_{L,i}(T) = \frac{\alpha}{\beta(2\pi M_i RT)^{1/2}} \exp\left[\frac{E_{A,i}}{RT}\right]. \quad (5.2-2)$$

Darüber hinaus ändert sich der Wasserdampfpartialdruck p_W . Die Untersuchung beinhaltet jeweils die Übertragung der Isothermengleichungen bei konstanter relativer Luftfeuchte auf die anderen untersuchten Temperaturen, so dass 18 Isothermengleichungen durch Übertragung gewonnen werden. Die Übertragungen führen jedoch zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Die Veränderungen der Isothermen bei unterschiedlichen Temperaturen werden jeweils nur tendenziell richtig beschrieben. Auch die Übertragung der durch Korrelation ermittelten Markham-Benton-Isothermengleichungen einer Temperatur und Feuchte auf eine andere Feuchte ist nicht erfolgreich. Bei einer Änderung der relativen Luftfeuchte ändert sich der Wasserdampfpartialdruck p_W . Die bloße Veränderung des Parameters p_W in Gl. 5.2-1 führt jedoch nicht im Mindesten zu einer zufriedenstellenden Beschreibung der Isothermenwerte von Butan bei anderen relativen Luftfeuchten.

Im vorliegenden Anwendungsfall sind die durch Korrelationen mit Messdaten ermittelten Markham-Benton-Isothermengleichungen für n-Butan in feuchter Luft nicht auf andere Temperaturen und Feuchten übertragbar. Als Grund hierfür ist anzusehen, dass die Basisanforderung des Ansatzes von Markham und Benton 1931 nach den idealen Eigenschaften der adsorbierten Phase nicht erfüllt werden.

5.2.3 Korrelation der Isothermenmesswerte von n-Butan mit Isothermengleichungen die auf der Potentialtheorie beruhen

In der Literatur werden zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes einer organischen Komponente in feuchter Luft an Aktivkohle z. B. von Doong und Yang 1987, Linders 1999, Linders et al. 2001, Nastaj und Ambrozek 2001 Einzelisothermengleichungen verwendet, die auf der Potentialtheorie beruhen. Diesen Ansatz verfolgend werden die Isothermengleichungen nach Dubinin-Astakhov (Gl. 2.2-13) und nach Dubinin-Radushkevich (Gl. 2.2-14) zur Korrelation der Messdaten verwendet. Mit beiden Gleichungen können die Messdaten zufriedenstellend korreliert werden. Als Beispiel werden in den Abbn. 5.9 und 5.10 die Messwerte und die durch Korrelation ermittelten Funktionsgleichungen erneut bei 23 °C dargestellt. Weil bei den Isothermen, die auf der Potentialtheorie beruhen, das Porenvolumen im Vordergrund steht, ist das spezifische adsorbierte Volumen von n-Butan über dem Partialdruck von n-Butan aufgetragen. Der Schnittpunkt bei den korrelierten Isothermengleichungen kommt erneut dadurch zustande, dass die Messwerte bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten jeweils einzeln mit der Isothermengleichung korreliert wurden. Die Diagramme bei 15 und 33 °C sind dem Anhang B zu entnehmen.

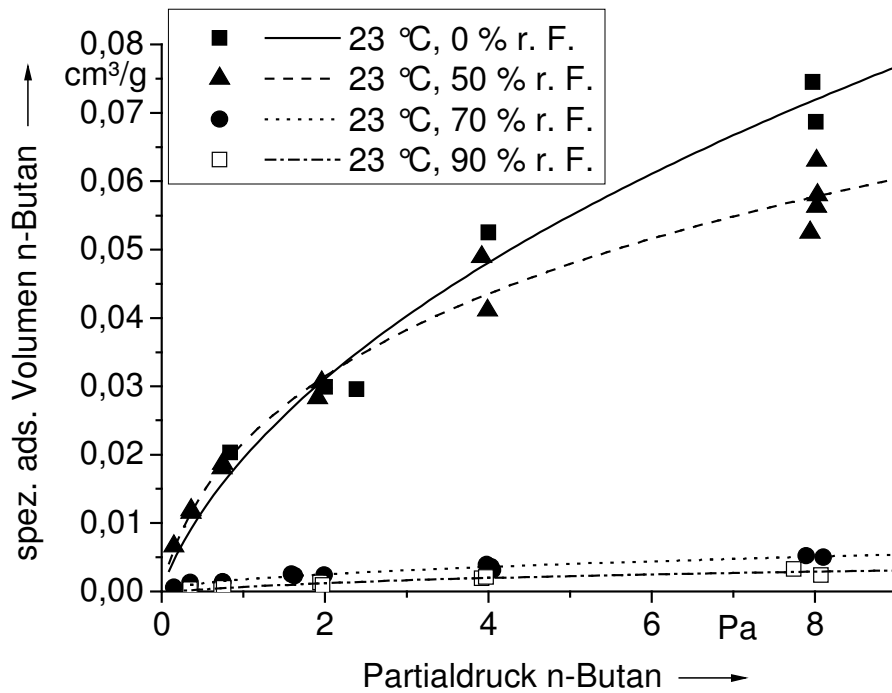


Abb. 5.9: Korrelation der Isothermenwerte von n-Butan bei 23 °C und relativen Luftfeuchten von 0 %, 50 %, 70 % und 90 % mit der Dubinin-Astakhov-Isothermengleichung

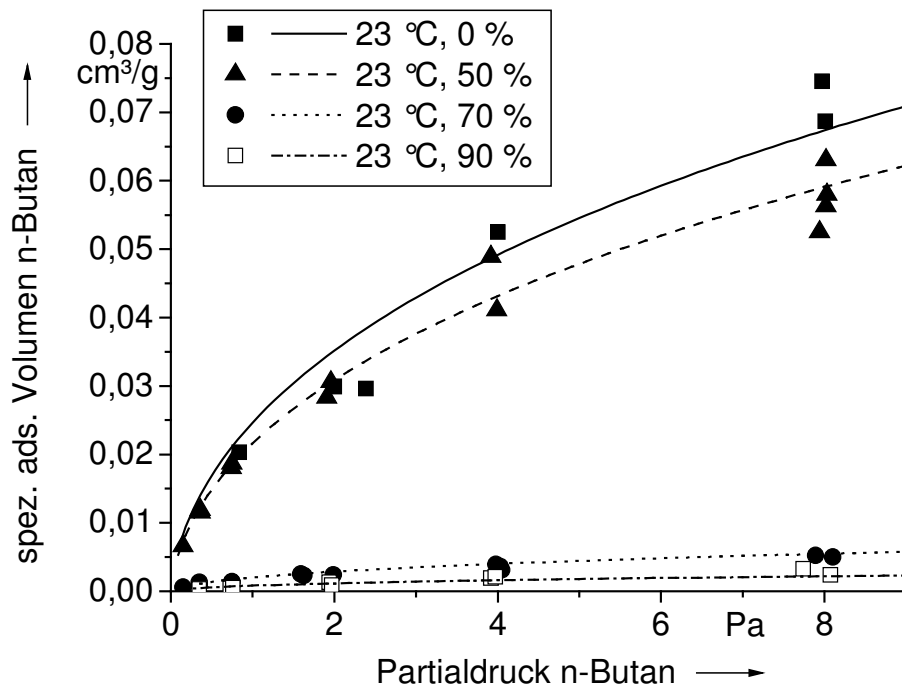


Abb. 5.10: Korrelation der Isothermenwerte von n-Butan bei 23 °C und relativen Luftfeuchten von 0 %, 50 %, 70 % und 90 % mit der Dubinin-Radushkevich-Isothermengleichung

Die durch Korrelation ermittelten Parameter P_1 bis P_3 bzw. P_2 der Isothermengleichungen nach Dubinin-Astakhov und Dubinin-Radushkevich bei 23 °C und die reduzierten Chi-Quadrat-Werte zeigt Tab. 5.3 exemplarisch für 23 °C. Die weiteren Parameterwerte bei 15 °C und 33 °C sind im Anhang B dargestellt. Die erzielten Chi-Quadrat-Werte spiegeln die gute Korrelation der Messdaten mit beiden Isothermengleichungen wieder. Die ermittelten Parameter P_1 , die das maximal zur Verfügung stehende spezifische Volumen beschreiben, sinken bei der Dubinin-Radushkevich-Gleichung mit steigender relativer Luftfeuchte in dem Maße wie sich die Adsorptionskapazität verschlechtert. Die ermittelten Werte für die Dubinin-Astakhov-Gleichung sinken zwar generell auch mit steigender relativer Luftfeuchte, aber die Abnahme spiegelt nicht die Kapazitätsminderung wieder. Der Parameter P_2

$$P_2 = \frac{R \cdot T}{E_0 \beta_A} \quad (5.2-3)$$

sollte bei konstanter Temperatur im Falle einer Einzelkomponenten-Adsorption konstant sein. Diese Anforderung erfüllen die ermittelten Werte für P_2 der Dubinin-Radushkevich-Gleichung auch bei der vorliegenden Gemischadsorption zufriedenstellend, nicht jedoch die der Dubinin-Astakhov-Gleichung. Darüber hinaus sind die Werte des Parameters P_3 der Dubinin-Astakhov-Gleichung, der als Maß für die Schärfe der Mikroporenverteilung gilt, nicht konstant. Für die weiteren Überlegungen wird die Dubinin-Radushkevich-Gleichung verwendet, da die hiermit ermittelten Parameter bei variierender Feuchte und Temperatur auch theoretisch nachvollziehbar sind.

Tab. 5.3: Parameter der Isothermen-Gleichungen nach Dubinin-Astakhov und Dubinin-Radushkevich ermittelt durch Anpassung an die Messwerte von n-Butan bei 23 °C

	$T [^{\circ}\text{C}]$	$\varphi [\%]$	$P_1 [\text{cm}^3/\text{g}]$	P_2	P_3	red. Chi ²
D-A	23	0	0,900	0,15043	2,225	$3,0 \cdot 10^{-5}$
	23	50	0,194	0,10540	3,153	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	23	70	0,200	0,25709	1,366	$6,7 \cdot 10^{-8}$
	23	90	0,007	0,09794	5,121	$1,0 \cdot 10^{-7}$
D-R	23	0	0,615	0,14750	-	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	23	50	0,540	0,14750	-	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	23	70	0,050	0,14750	-	$1,7 \cdot 10^{-7}$
	23	90	0,020	0,14750	-	$2,4 \cdot 10^{-7}$

5.2.4 Übertragung der ermittelten Dubinin-Radushkevich-Isothermengleichungen für n-Butan auf andere Temperaturen

Die Übertragung von Dubinin-Radushkevich-Isothermengleichungen bei der Einkomponenten-Adsorption auf andere Temperaturen ist wie in Kap. 2.2 beschrieben problemlos möglich, wenn die Adsorptionskräfte weitgehend temperaturunabhängig sind. Im vorliegenden Fall ist bei der Einkomponenten-Adsorption von n-Butan in trockener Luft davon auszugehen, dass diese Forderung erfüllt ist. Zur Übertragung der durch Korrelation ermittelten Dubinin-Radushkevich-Isothermengleichungen auf eine andere Temperatur ist es dann nur notwendig, den direkt temperaturabhängigen Parameter P_2 und den Sättigungspartialdruck p_0 in Gl. 2.2-14 zu verändern.

Die Möglichkeit zur Übertragung der durch Korrelation ermittelten Isothermengleichungen von n-Butan in feuchter Luft wird ebenfalls überprüft. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei den zugrunde liegenden Versuchen die relative Luftfeuchte variiert wurde.

Die beschriebene Methode führt bei der Übertragung der Dubinin-Radushkevich-Isothermengleichungen von n-Butan in trockener Luft und auch in Luft mit 50 % relativer Luftfeuchte zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Sowohl die Übertragung auf höhere, als auch auf niedrigere Temperaturen ist über die gesamte Temperaturintervallbreite mit Chi-Quadrat-Werten im Bereich von 10^{-5} möglich. Als Beispiele sind in den Abbn. 5.11 und 5.12 die bei 50 % relativer Luftfeuchte durch Korrelation ermittelten Dubinin-Radushkevich-Isothermen bei 15 °C und 33 °C (durchgezogene Linien) sowie die davon ausgehenden übertragenen Isothermengleichungen (gestrichelte Linien) dargestellt. Als Erklärung für die zufriedenstellende Übertragung auch bei 50 % relativer Luftfeuchte wird angesehen, dass durch den ausgeprägt s-förmigen Verlauf der Isotherme von reinem Wasserdampf der Einfluss des Wassers noch nicht dominiert. Die Übertragungen bei 50 % relativer Luftfeuchte, ausgehend von 23 °C sowie bei trockener Luft, sind dem Anhang C zu entnehmen.

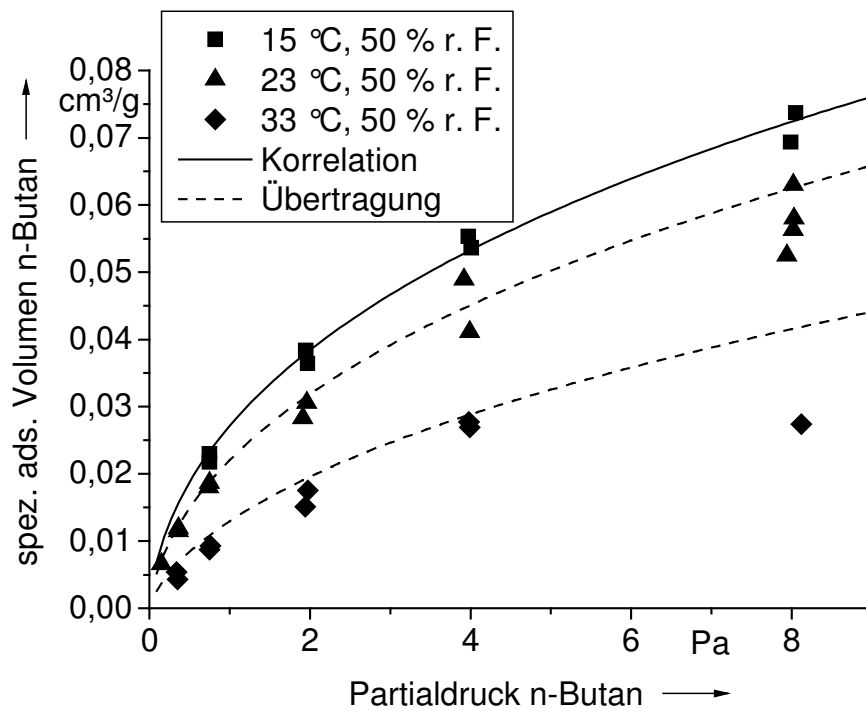


Abb. 5.11: Übertragung der Dubinin-Radushkevich-Gleichung von n-Butan bei 50 % relativer Luftfeuchte von 15 °C auf 23 und 33 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von P_2

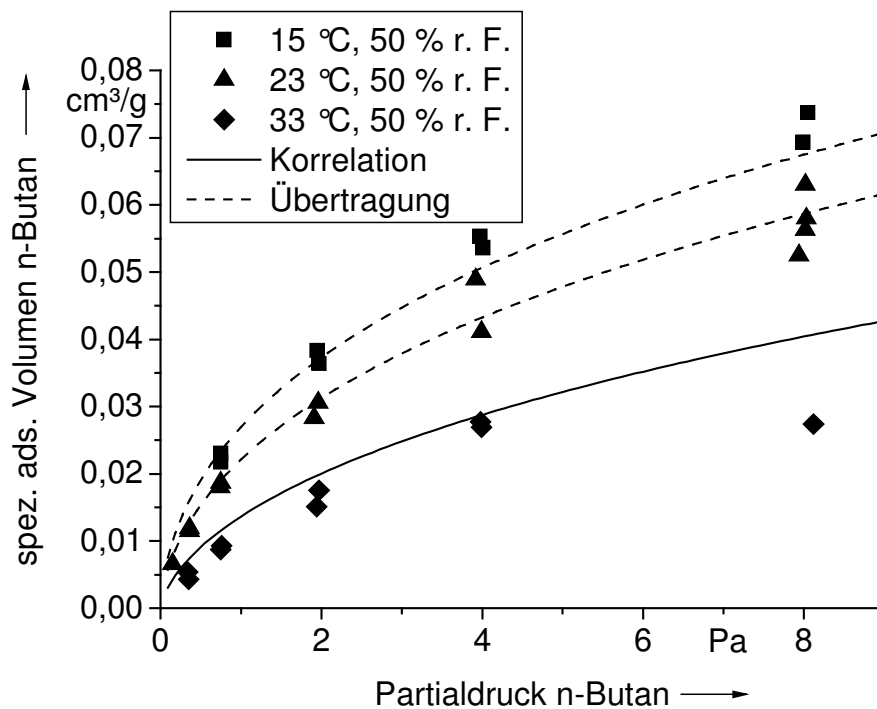


Abb. 5.12: Übertragung der Dubinin-Radushkevich-Gleichung von n-Butan bei 50 % relativer Luftfeuchte von 33 °C auf 15 und 23 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von P_2

Die Übertragung von Butan-Isothermengleichungen bei 70 % und 90 % relativer Luftfeuchte ist problematisch. Die von niedrigen auf höhere Temperaturen übertragenen Isothermen beschreiben die Messwerte noch relativ zufriedenstellend. Die Übertragung von höheren auf niedrigere Temperaturen dagegen gelingt nicht, die Abweichungen sind zu groß. Die Schwierigkeiten, die bei der Übertragung der Dubinin-Radushkevich-Isothermen bei höheren relativen Luftfeuchten auf andere Temperaturen auftreten, werden erneut auf das Adsorptions-Gleichgewicht von reinem Wasserdampf zurückgeführt. Bei relativen Luftfeuchten oberhalb von 50 % steigt die Wasserbeladung stark an, so dass die geringeren Temperatureffekte überlagert werden. Als Grund für die größeren Probleme bei der Übertragung von höheren auf tiefere Temperaturen wird die Art der Isothermengleichung angesehen.

5.2.5 Übertragung der ermittelten Dubinin-Radushkevich-Isothermengleichungen für n-Butan auf andere relative Luftfeuchten

Zur Übertragung der Dubinin-Radushkevich-Gleichung von n-Butan im Gemisch mit Wasserdampf auf andere Gemischzusammensetzungen wird grundsätzlich gemäß dem Konzept nach Linders 1999 und Linders et al. 2001 vorgegangen. Der Parameter P_1 der Isotherme, der das theoretisch maximal für die Adsorption von n-Butan zur Verfügung stehende spezifische Porenvolumen v_0 repräsentiert, wird in dem Maße verändert, wie sich das adsorbierte Wasservolumen entwickelt.

Hierzu werden zunächst die Abhängigkeiten beider Parameter der D-R-Isothermengleichung, P_1 und P_2 , von der relativen Luftfeuchte φ untersucht. Die Abb. 5.13 und 5.14 zeigen die durch Korrelation mit den Messwerten ermittelten Parameterwerte in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und den untersuchten Temperaturen.

Der Parameter P_1 weist eine deutliche Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte φ auf, siehe Abb. 5.13. Er sinkt bis zu einer relativen Luftfeuchte von 50 % nur geringfügig, bei weiterer Steigerung der relativen Luftfeuchte auf 70 % stark und bei weiterer Zunahme der Feuchte auf 90 % wiederum nur wenig. P_1 verhält sich umgekehrt proportional zu dem s-förmigen Verlauf der Adsorptionsisotherme von Wasserdampf, siehe Abb. 5.2. Es ist nachvollziehbar, dass das zur Verfügung stehende Adsorptionsvolumen durch die verstärkte Belegung mit Wasser eingeschränkt wird. Von der Temperatur wird der Parameter P_1 wie bereits zuvor beschrieben im betrachteten Temperaturintervall nur geringfügig beeinflusst, weil die Wasserdampf-Isothermen in dem betrachteten Temperaturintervall keine Temperaturabhängigkeit aufweisen.

Der Parameter P_2 ist nahezu unabhängig von der relativen Luftfeuchte φ , siehe Abb. 5.14. Das führt mit Gl. 5.2-3 zu dem Schluss, dass der Affinitätskoeffizient β_A nur wenig durch die verstärkte Wasserdampfadsorption beeinflusst wird. Die Adsorption von n-Butan in feuchter Luft wird maßgeblich durch die Belegung des Porenvolumens mit adsorbiertem Wasser bestimmt. Die Abhängigkeit von P_2 von der Temperatur wurde bereits zuvor beschrieben.

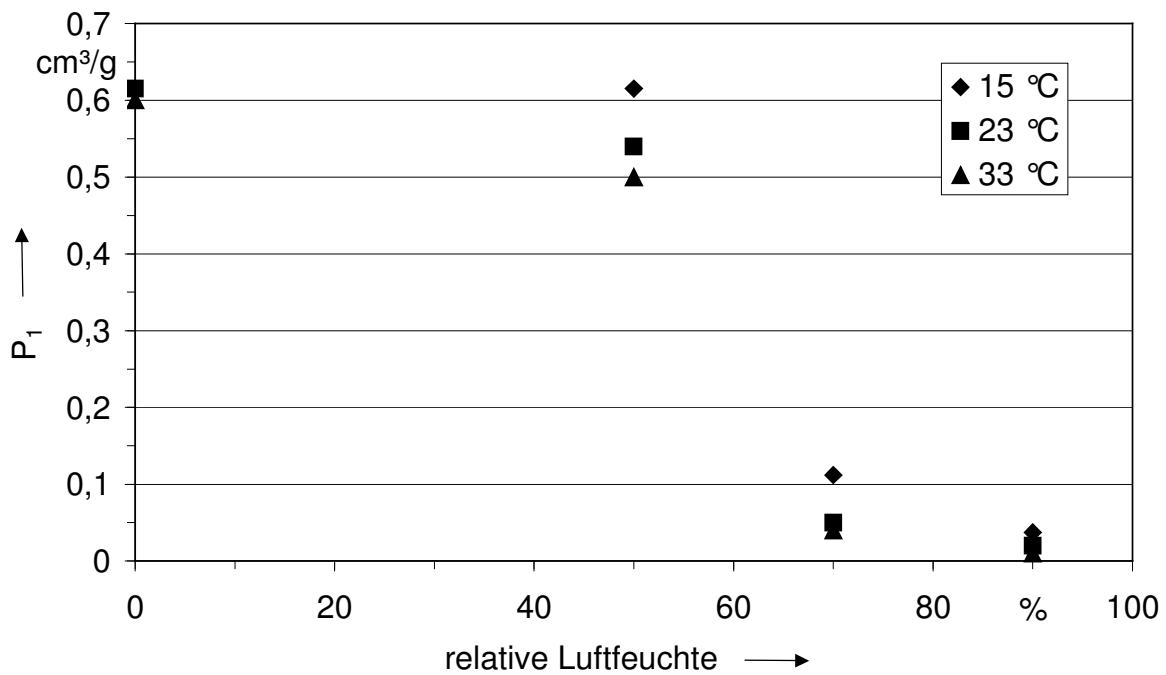


Abb. 5.13: Darstellung des durch Korrelation von Messwerten ermittelten Parameters P_1 der D-R-Gleichung für n-Butan bei variierender relativer Luftfeuchte und Temperatur

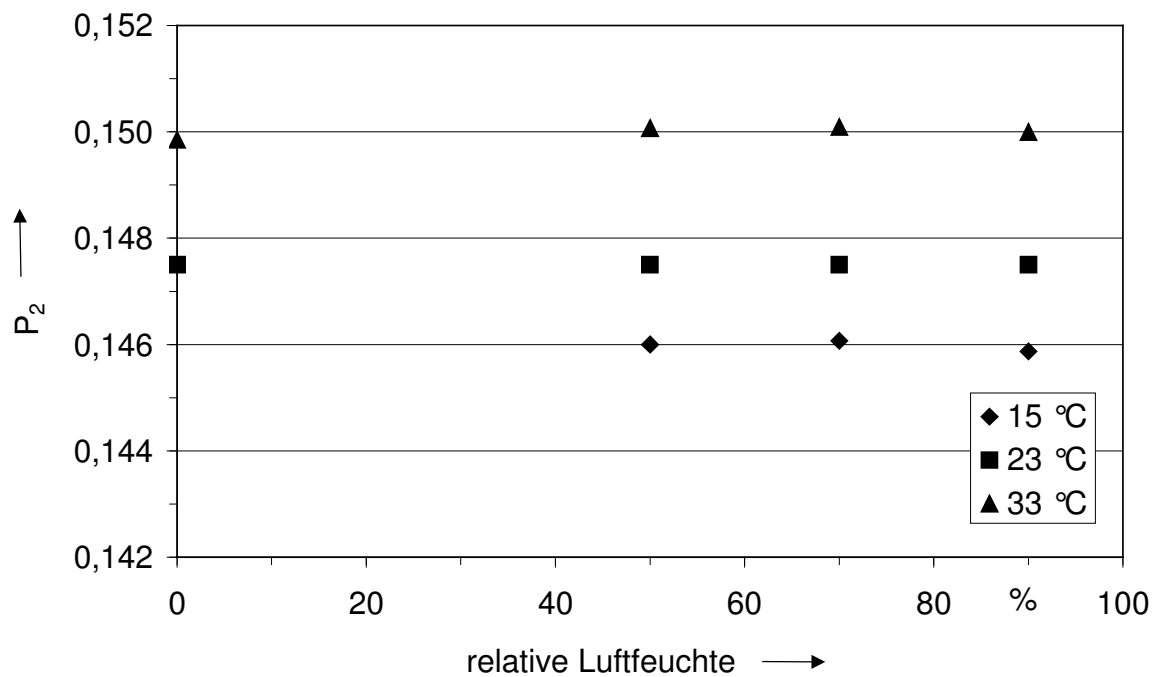


Abb. 5.14: Darstellung des durch Korrelation von Messwerten ermittelten Parameters P_2 der D-R-Gleichung für n-Butan bei variierender relativer Luftfeuchte und Temperatur

Zur weiteren Analyse werden in Abb. 5.15 die Parameterwerte $P_1(T, \varphi)$ bezogen auf den maximalen Wert $P_{1 \max} = P_1(T, 0 \% r. F.)$ in Abhängigkeit von der relativen Feuchte aufgetragen. Zusätzlich werden die in den Versuchen ermittelten adsorbierten Gleichgewichtsvolumina $v(c_1, T, \varphi)$ bezogen auf die maximalen Volumina bei trockener Luft $v_{\max} = v(c_1, T, 0 \% r. F.)$ als Funktion der relativen Feuchte dargestellt. Die mathematische Beschreibung der Abhängigkeit von $P_1(T, \varphi)/P_{1 \max}(T, 0 \% r. F.)$ von der relativen Luftfeuchte erfolgte rein formal mithilfe einer geeigneten stetigen Funktion. Als geeignet erwies sich die sigmoide Boltzmann-Funktion, siehe Abb. 5.15, die folgendermaßen lautet:

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{x - x_0}{dx}\right)} + A_2. \quad (5.2-4)$$

Die abhängige Variable y entspricht $P_1(T, \varphi)/P_{1 \max}(T, 0 \% r. F.)$, x entspricht der relativen Luftfeuchte. Als Parameter A_1 , A_2 , x_0 und dx der sigmoiden Boltzmann-Funktion werden folgende Werte ermittelt: $A_1 = 1$, $A_2 = 0,032$, $x_0 = 57,94 \%$ und $dx = 4,12 \%$.

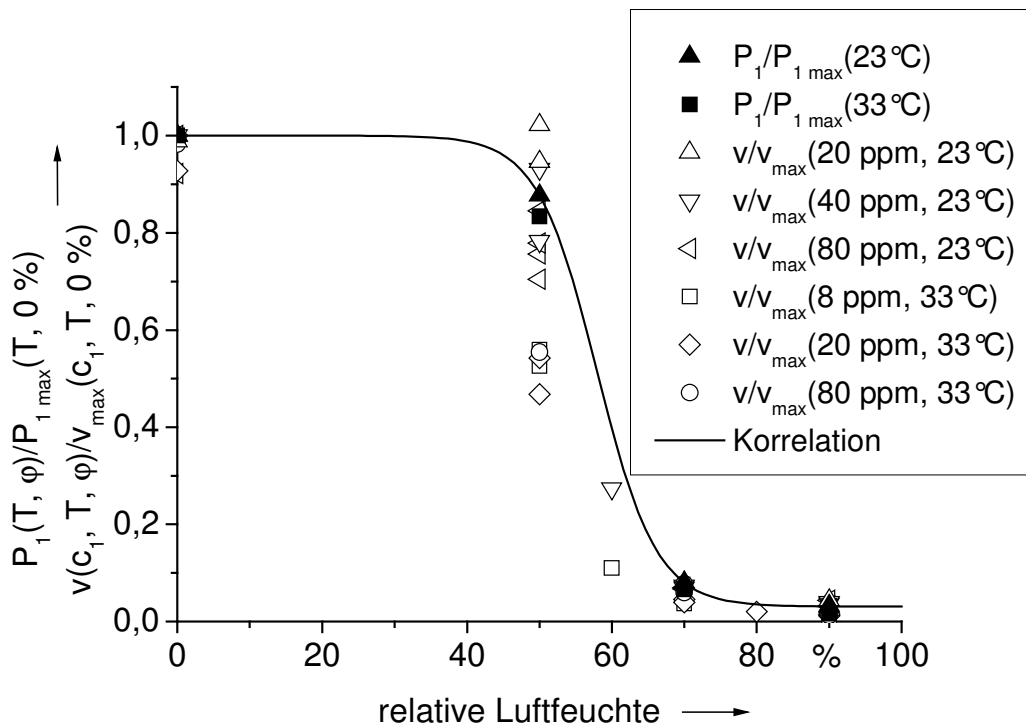


Abb. 5.15: Beschreibung von $P_1(T, \varphi)/P_{1 \max}(T, 0 \% r. F.)$ für n-Butan mit der sigmoiden Boltzmann-Funktion

Die Übertragung der Isotherme von n-Butan in trockener Luft bei 23 °C auf andere relative Luftfeuchten ist mit dem ermittelten Verlauf von $P_1(\varphi)/P_{1\max}(0\% \text{ r. F.})$ mit gutem Ergebnis (Chi-Quadrat-Werte überwiegend kleiner 10^{-6}) möglich. In Abb. 5.16 sind dargestellt: die Isothermenmesswerte von n-Butan bei 23 °C, die durch Korrelation an die Werte bei 0 % Luftfeuchte ermittelte Isotherme nach Dubinin-Radushkevich und die durch Übertragung gewonnenen Isothermen bei 50, 70 und 90 % relativer Luftfeuchte.

Die Übertragung von Isothermengleichungen auf andere relative Luftfeuchten ist auch bei 15 und 33 °C mit dem vorgestellten Ansatz zufriedenstellend möglich (Chi-Quadrat-Werte bei $2 \cdot 10^{-5}$). Die entsprechenden Diagramme sind im Anhang C dargestellt.

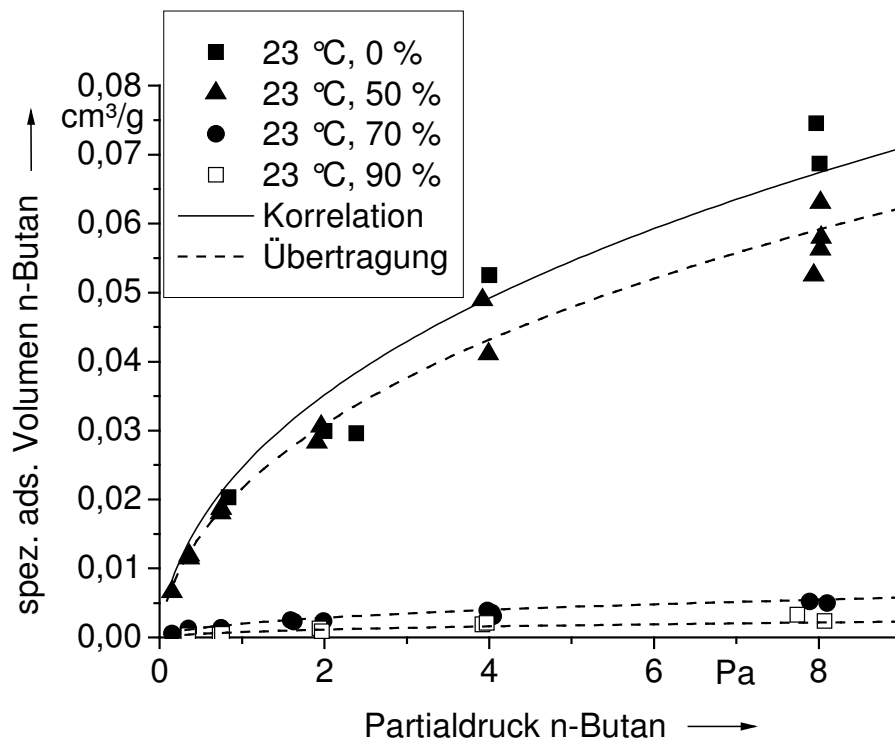


Abb. 5.16: Übertragung der Dubinin-Radushkevich-Gleichung von n-Butan in trockener Luft bei 23 °C auf andere relative Luftfeuchten durch Berücksichtigung von $P_1(\varphi)/P_{1\max}(0\% \text{ r. F.})$

5.2.6 Anwendung der Ergebnisse zum binären Gleichgewicht von n-Butan in feuchter Luft auf eine andere Aktivkohle

Die Ergebnisse zur Übertragung von Isothermen von n-Butan in feuchter Luft auf andere Temperaturen oder relative Luftfeuchten werden anhand von Versuchsergebnissen mit einer zweiten Aktivkohle (AK 2) überprüft. Sie weist eine ähnliche Porenradienverteilung auf wie die erste Aktivkohle, besitzt jedoch ein geringeres Porenvolumen.

Die experimentelle Untersuchung der zweiten Aktivkohle erfolgt wie zuvor beschrieben. Aus Durchbruchskurven werden über Massenbilanzen einzelne Punkte von Isothermen bestimmt. Versuche werden bei 23 °C und 33 °C sowie 50 %, 70 % und 90 % relativer Luftfeuchte durchgeführt.

Die Übertragung auf eine andere Temperatur erfolgt zunächst von 23 °C auf 33 °C bei 50 % relativer Luftfeuchte. Dazu wird die Dubinin-Radushkevich-Isothermengleichung mit den Isothermenwerten bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte korreliert und es werden die Parameter P_1 und P_2 ermittelt. Das Ergebnis zeigt Abb. 5.17. Darin sind die experimentell ermittelten Isothermenwerte als Symbole dargestellt. Die durchgezogene Kurve zeigt die durch Korrelation bestimmte Dubinin-Radushkevich-Isotherme. Die Übertragung der Isothermengleichung auf 33 °C erfolgt wie in Kap. 5.2.4 beschrieben durch Veränderung des Parameters P_2 und des Sättigungsdampfdrucks. Die durch Übertragung ermittelte Isotherme bei 33 °C ist gestrichelt dargestellt. Es ergibt sich ein Chi-Quadrat-Wert von $2 \cdot 10^{-5}$. Die Übertragung der Isothermengleichung von 33 °C und 50 % relativer Luftfeuchte auf 23 °C ist in Anhang D dargestellt.

Die Übertragung der Isothermen von n-Butan bei 23 °C und 33 °C auf andere relative Luftfeuchten ist mit dem in Kap. 5.2.5 beschriebenen Ansatz und dem darin für die Aktivkohle AK 1 ermittelten Zusammenhang für $P_1(T, \varphi)/P_{1\max}(T, 0 \% r. F.)$ erfolgreich (Chi-Quadrat-Werte kleiner als $5 \cdot 10^{-7}$) möglich. Als Beispiel ist in Abb. 5.18 die Übertragung der durch Korrelation an die Messwerte bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte ermittelten Isothermengleichung nach Dubinin-Radushkevich auf 70 % und 90 % relative Luftfeuchte dargestellt. Die erfolgreiche Übertragung von 33 °C und 50 % relativer Luftfeuchte auf weitere Luftfeuchten wird im Anhang D gezeigt.

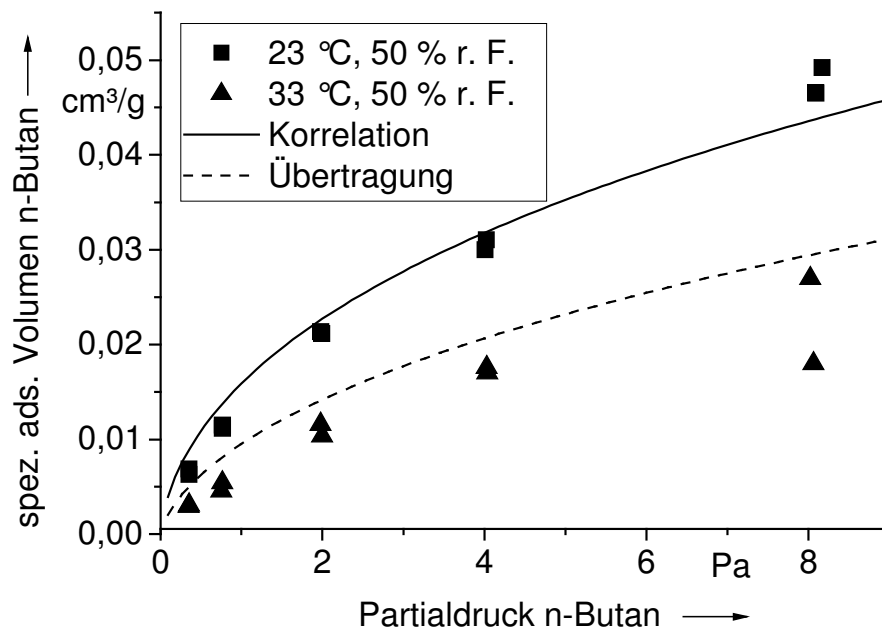


Abb. 5.17: Übertragung der Dubinin-Radushkevich-Gleichung von n-Butan bei 50 % relativer Luftfeuchte an Aktivkohle AK 2 von 23 °C auf 33 °C

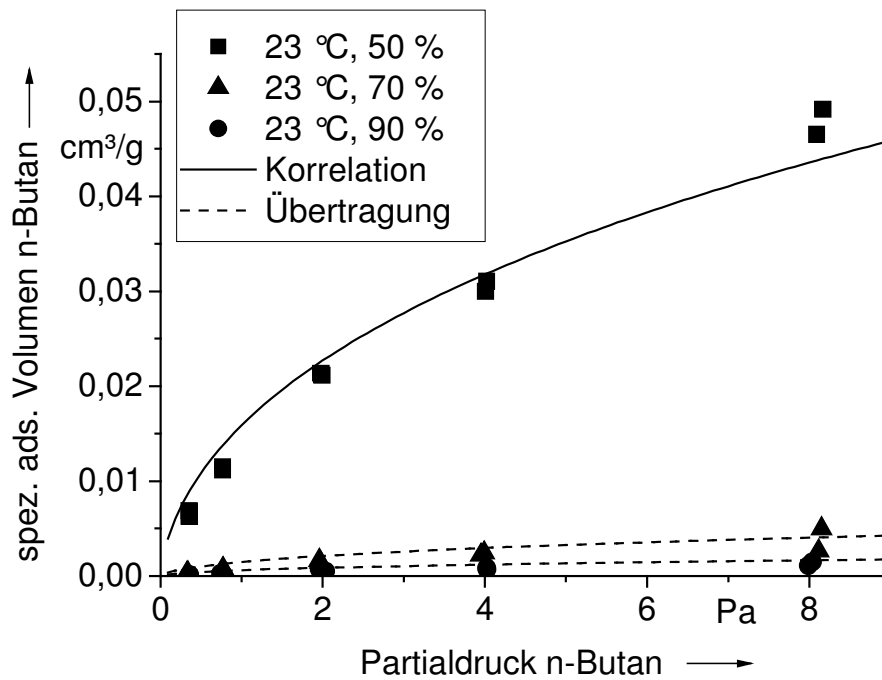


Abb. 5.18: Übertragung der Dubinin-Radushkevich-Gleichung von n-Butan bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte an Aktivkohle AK 2 auf 70 % und 90 % relative Luftfeuchte

5.3 Adsorptionsgleichgewicht von Toluol und Wasserdampf

Die Gleichgewichtswerte von Toluol bei verschiedenen relativen Luftfeuchten und Temperaturen werden wie in Kap. 5.2 beschrieben mit Hilfe der Strömungsmethode ermittelt. Tab. 5.4 zeigt die Bandbreite der Parametervariation hinsichtlich Temperatur, relativer Luftfeuchte und Eingangsvolumenanteil von Toluol. Da die verwendete Aktivkohle für Toluol eine wesentlich höhere Kapazität als für n-Butan aufweist, wird zur Begrenzung der Versuchsdauer als geringster Eingangsvolumenanteil 4 ppm_V festgelegt. Ebenfalls aufgrund der Versuchsdauer werden alle Versuche mit Eingangsvolumenanteilen von Toluol kleiner 20 ppm nur einmal durchgeführt.

Tab. 5.4: Parameter der durchgeführten Experimente zur Toluoladsorption

T in °C	φ in %	Toluol-Volumenanteil in ppm				
		4	8	20	40	80
15	50				x	x
15	70		x	x	x	x
15	90		x	x	x	x
23	0		x	x	x	x
23	50		x	x	x	x
23	70		x	x	x	x
23	90		x	x	x	x
33	0		x	x	x	x
33	50	x	x	x	x	x
33	70	x	x	x	x	x
33	90	x	x	x	x	x

Den Einfluss der relativen Luftfeuchte auf das Adsorptionsgleichgewicht von Toluol bei 23 °C zeigt Abb. 5.19. Darin sind die aus den einzelnen Messungen bestimmten spezifischen adsorbierten Volumina von Toluol über dem Partialdruck von Toluol bei variierender Luftfeuchte dargestellt. Die entsprechenden Ergebnisse bei 15 °C und 33 °C sind dem Anhang E zu entnehmen. Die ermittelten Gleichgewichtswerte streuen bei Toluol stärker als bei n-Butan. Das ist unter anderem auf Probleme bei der Toluoldosierung zurückzuführen. Die Apparatur zur Dosierung von Toluol wurde im Bearbeitungszeitraum zu der in Kap. 3 dargestellten Dosiereinheit weiterentwickelt. Die Kapazität der Aktivkohle für Toluol ist wesentlich höher als die für n-Butan, die im Gleichgewicht spezifischen adsorbierten Volumina von Toluol sind ca. viermal so groß wie die von n-Butan. Der Einfluss der relativen Feuchte auf die Adsorption von Toluol ist dagegen wesentlich geringer. Bei einer Steigerung der relativen Luftfeuchte von 50 % auf 90 % sinkt die Kapazität der Aktivkohle für Toluol

nur ungefähr um die Hälfte. Dieser Zusammenhang wird besonders deutlich in Abb. 5.20. Die spezifischen adsorbierten Volumina von Toluol sind darin über denen des Wassers bei 23 °C aufgetragen. Weitere Parameter in dem Diagramm sind der Eingangsvolumenanteil von Toluol sowie die relative Luftfeuchte, dargestellt durch unterschiedliche Symbole. Ersichtlich ist, dass die spezifischen adsorbierten Volumina von Toluol und Wasser in der gleichen Größenordnung liegen. Weiterhin führen im betrachteten Konzentrationsbereich höhere Eingangsvolumenanteile von Toluol zu einer Verminderung der spezifischen adsorbierten Volumina von Wasser. Bei der binären Adsorption von Toluol und Wasserdampf an Aktivkohle liegt dementsprechend eine konkurrierende Adsorption vor.

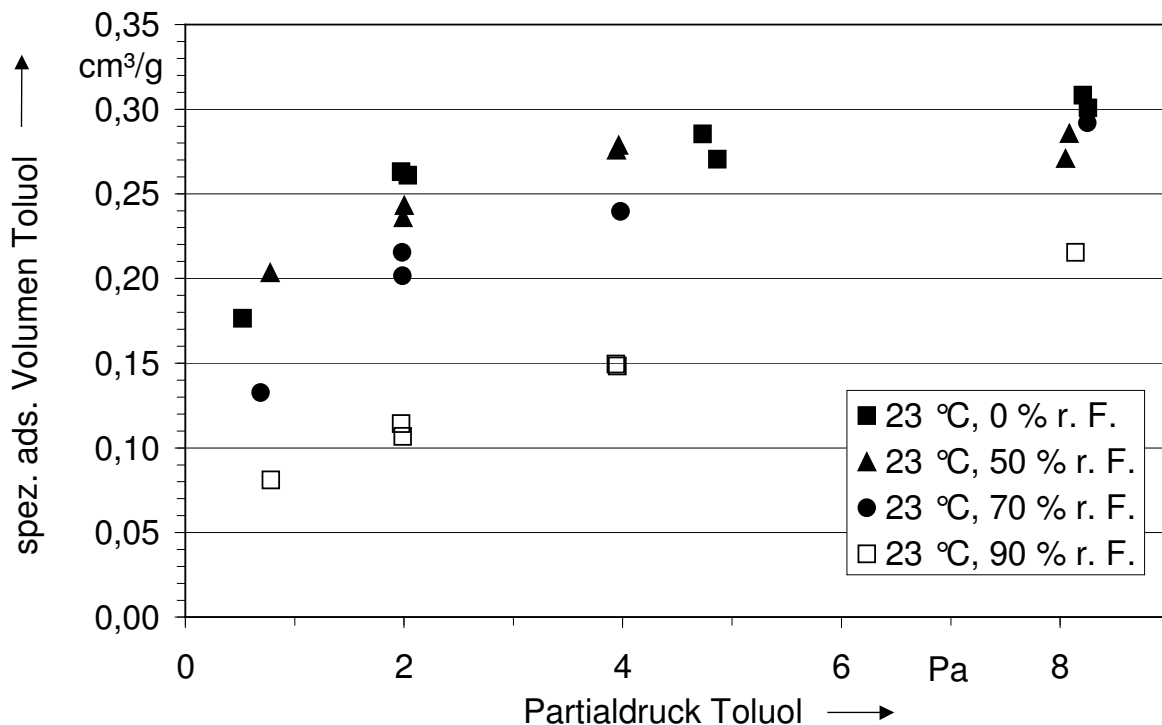


Abb. 5.19: Isothermenwerte von Toluol bei 23 °C und relativen Luftfeuchten von 0 %, 50 %, 70 % und 90 %

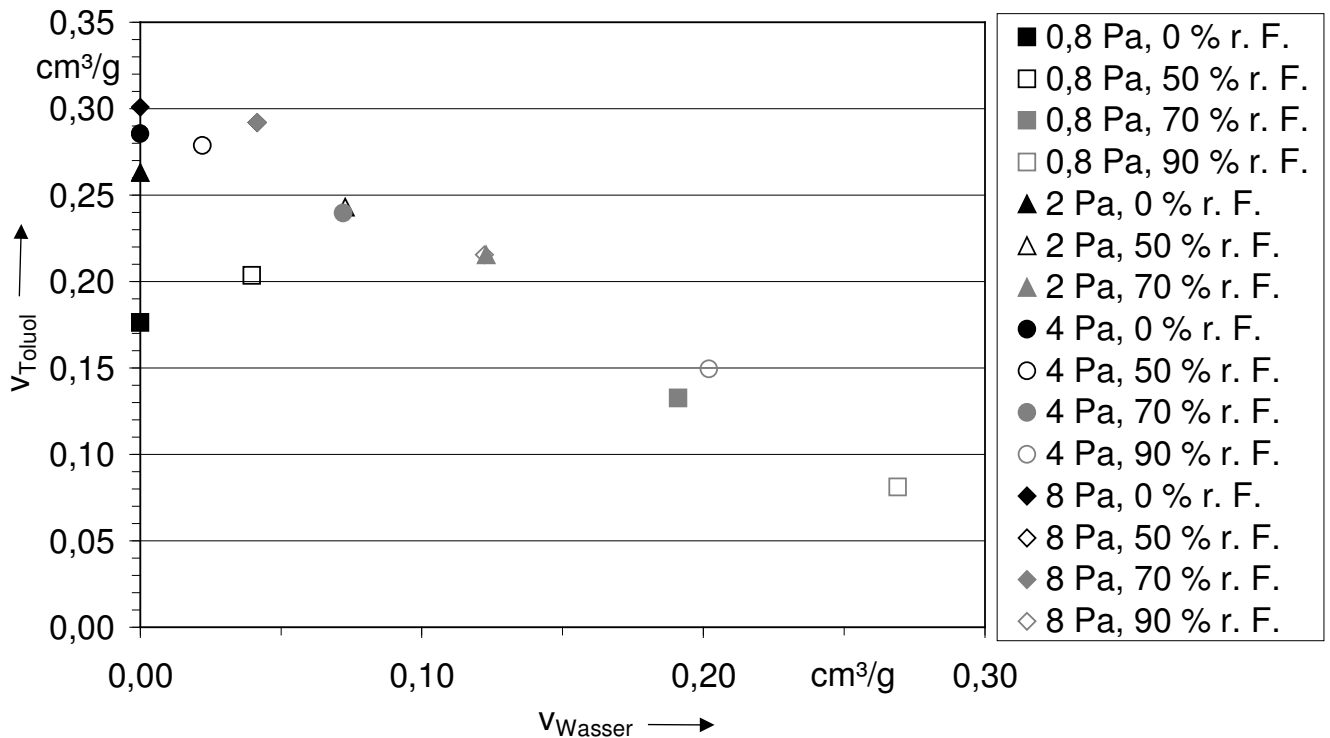


Abb. 5.20: Zusammenhang zwischen den spezifischen adsorbierten Volumina von Toluol und Wasserdampf bei verschiedenen Eingangsvolumenanteilen von Toluol und relativen Luftfeuchten von 0 %, 50 %, 70 % und 90 %

Der Einfluss der Temperatur auf die Adsorption von Toluol wird anhand der Einzelkomponenten-Adsorption von Toluol in trockener Luft untersucht. Der Grund hierfür wurde bereits in Kap. 5.2 dargestellt. Bei konstanter relativer Luftfeuchte und variierender Temperatur verändert sich auch die Gemischzusammensetzung, so dass der Temperatureinfluss nicht separat ermittelbar ist. In Abb. 5.21 sind die experimentell ermittelten Isothermenwerte von Toluol in trockener Luft bei 23 °C und 33 °C dargestellt. Erwartungsgemäß werden aufgrund des exothermen Charakters der Adsorption bei der geringeren Temperatur von 23 °C in der Regel etwas höhere Beladungswerte erzielt. Der Einfluss der Temperatur ist jedoch aufgrund des kleinen Temperaturintervalls nur äußerst gering. Im Vergleich zur Adsorption von n-Butan (siehe Abb. 5.5) wird die Toluol-Adsorption bei ansonsten gleichen Bedingungen noch weniger durch die Temperatur beeinflusst. Der Grund hierfür ist die höhere Wärmekapazität von Toluol.

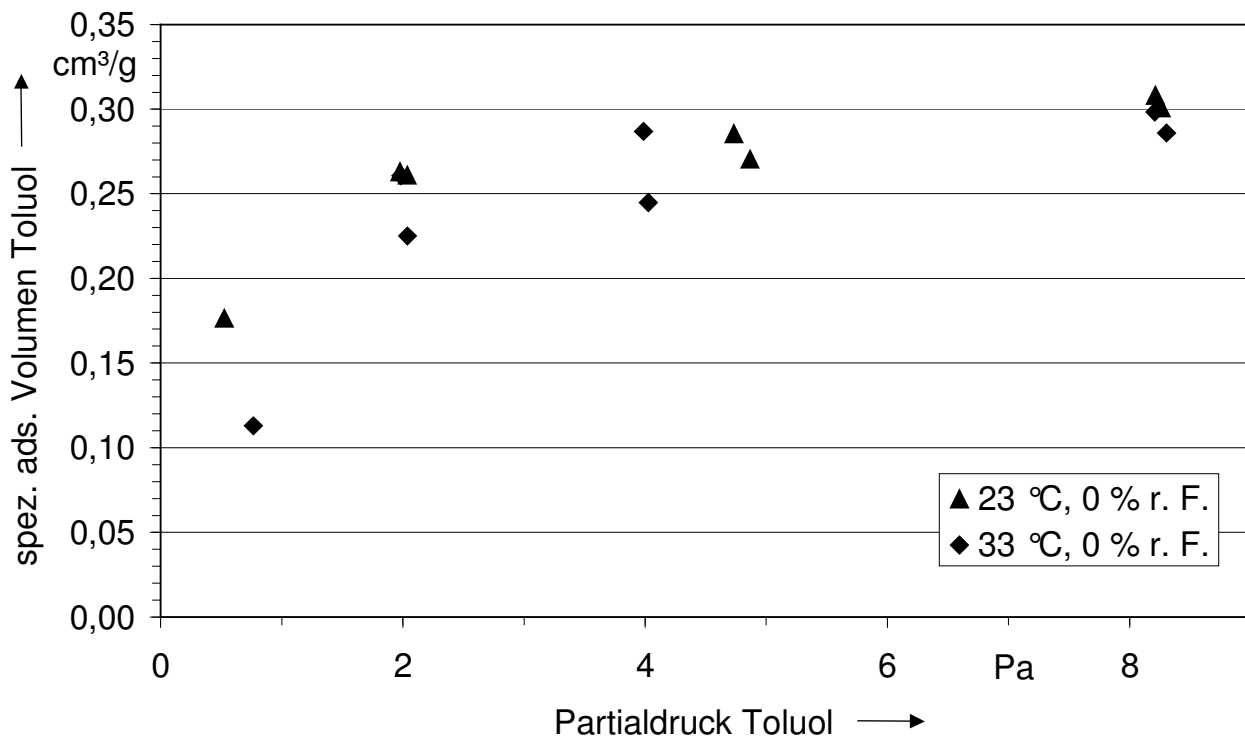


Abb. 5.21: Experimentell aus Einzelversuchen ermittelte Isothermenwerte von Toluol in trockener Luft bei 23 °C und 33 °C

5.3.1 Korrelation der Isothermenmesswerte von Toluol mit der Isothermengleichung nach Markham und Benton

Zur Korrelation der experimentell ermittelten Isothermenwerte von Toluol in Luft-Wasserdampf-Gemischen werden wie auch bei n-Butan drei verschiedene Ansätze verwendet. Die Besonderheiten und Grundlagen der Isothermengleichungen nach Langmuir sowie Markham und Benton sind in Kap. 2 und Kap. 5.2 beschrieben. Die Anpassung der Langmuir-Isothermengleichung (Gl. 2.2-1) und ihrer Erweiterung auf Mehrkomponentengemische nach Markham und Benton (Gl. 5.2-1) an die experimentell ermittelten Isothermenwerte von Toluol ist bei geeigneter Wahl der Startparameter mit zufriedenstellendem Erfolg möglich. Die Chi-Quadrat-Werte liegen zwischen $3 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-4}$. Sie sind höher als bei der Korrelation der Messergebnisse von n-Butan. Als ein Grund hierfür wird die geringere Anzahl von Messwerten für Toluol, insbesondere bei geringeren Partialdrücken, angesehen. In Abb. 5.22 sind die entsprechend ermittelten Isothermen von Toluol beispielhaft bei 23 °C und verschiedener relativer Luftfeuchte dargestellt.

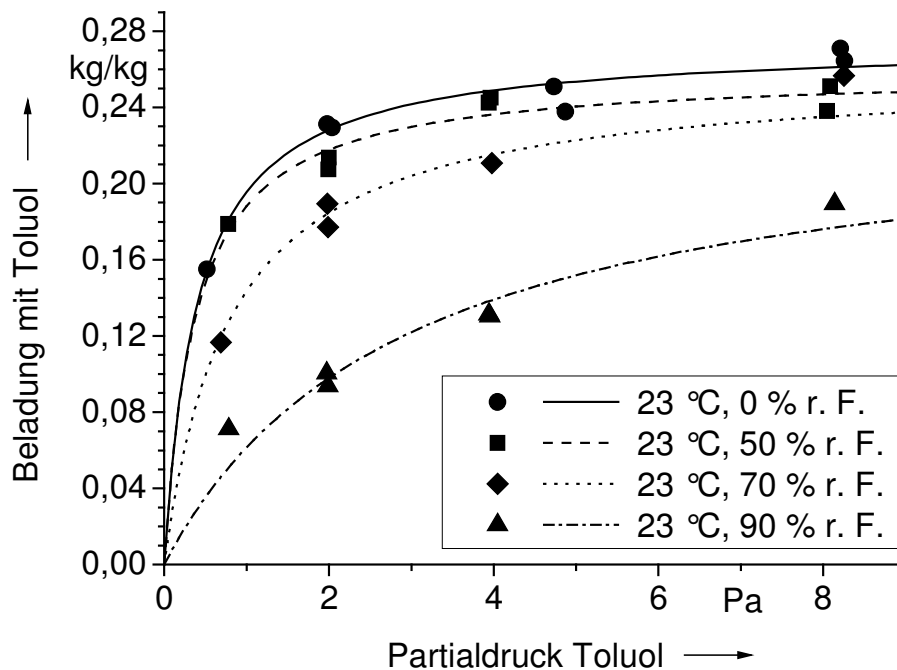


Abb. 5.22: Korrelation der Isothermenwerte von Toluol bei 23 °C und relativen Luftfeuchten von 0 %, 50 %, 70 % und 90 % mit den Isothermengleichungen nach Langmuir bzw. nach Markham und Benton

Die relative Luftfeuchte und die Temperatur beeinflussen den Parameter $X_{mon,T}$ von Toluol nur gering. Die Werte der durch Korrelation bestimmten Langmuirkonstanten $b_{L,T}$ und $b_{L,W}$ dagegen nehmen sowohl mit steigender relativer Luftfeuchte als auch mit steigender Temperatur zu.

5.3.2 Übertragung der ermittelten Markham-Benton-Isothermengleichungen für Toluol auf andere Temperaturen und relative Luftfeuchten

Die Vorgehensweise bei der Übertragung der durch Korrelation ermittelten Markham-Benton-Isothermengleichungen für Toluol auf andere Temperaturen und Gemischzusammensetzungen entspricht der in Kap. 5.2.2 beschriebenen für n-Butan.

Die Langmuir-Isothermen von Toluol in trockener Luft lassen sich durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Langmuirkonstante im betrachteten Temperaturintervall erfolgreich von 23 °C auf 33 °C, siehe Abb. 5.23, und umgekehrt übertragen. Die Chi-Quadrat-Werte der übertragenen Isothermengleichungen entsprechen denen der direkt durch Korrelation ermittelten Isothermengleichungen.

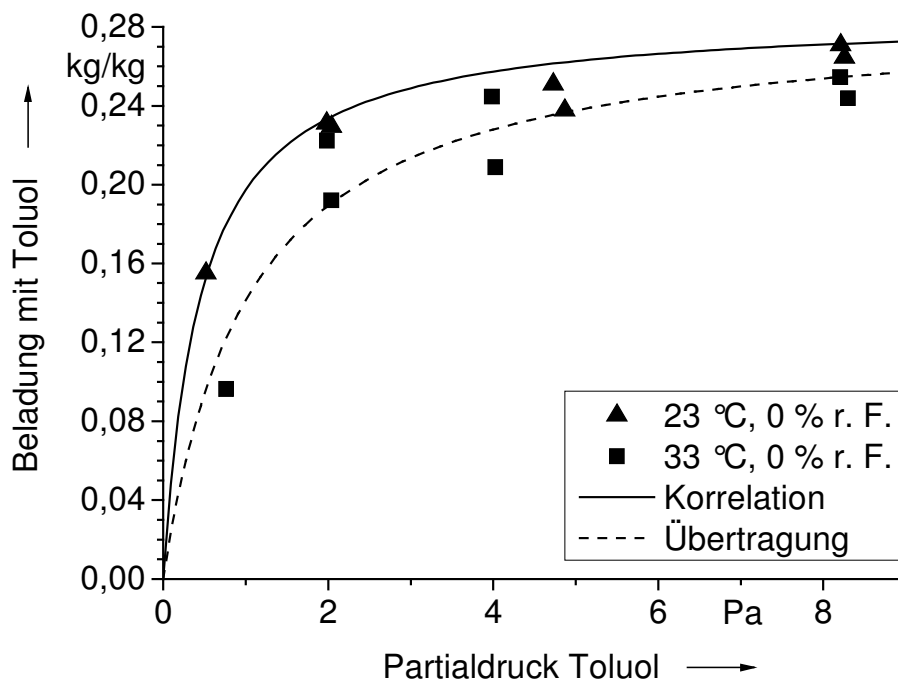


Abb. 5.23: Übertragung der Langmuir-Isothermengleichung von Toluol in trockener Luft von 23 °C auf 33 °C

Die Übertragbarkeit der Markham-Benton-Isothermengleichungen von Toluol in feuchter Luft auf andere Temperaturen wurde durch dieselbe Vorgehensweise bezüglich der Parameter $b_{L,T}$ und $b_{L,W}$ sowie der Anpassung des jeweiligen Wasserdampfdruckes überprüft. Auch für Toluol beinhaltete die Untersuchung jeweils die Übertragung der Isothermengleichungen bei konstanter relativer Luftfeuchte auf die anderen untersuchten Temperaturen. Die 18 durch Übertragung gewonnenen Isothermengleichungen zeigen, dass die von 23 °C auf die anderen beiden Temperaturen übertragenen Isothermengleichungen die Messwerte relativ zufriedenstellend beschreiben. Es werden überwiegend Chi-Quadrat-Werte um $3 \cdot 10^{-4}$ erreicht. Als Beispiel sind in Abb. 5.24 die durch Korrelation bei 23 °C und 90 % relativer Luftfeuchte ermittelte Markham-Benton-Isotherme (durchgezogene Kurve) sowie die durch Übertragung gewonnenen Isothermen bei 15 °C und 33 °C (gestrichelte Kurven) dargestellt. Zurückzuführen ist dieses Ergebnis darauf, dass der Temperatureinfluss bei der Toluoladsorption geringer ist als bei der Adsorption von n-Butan und, dass das Temperaturintervall gering ist. Die Übertragungen von 15 °C und 33 °C auf andere Temperaturen sind unter anderem wegen der größeren Temperaturintervalle weniger erfolgreich, bis hin zu Chi-Quadrat-Werten von $9 \cdot 10^{-2}$.

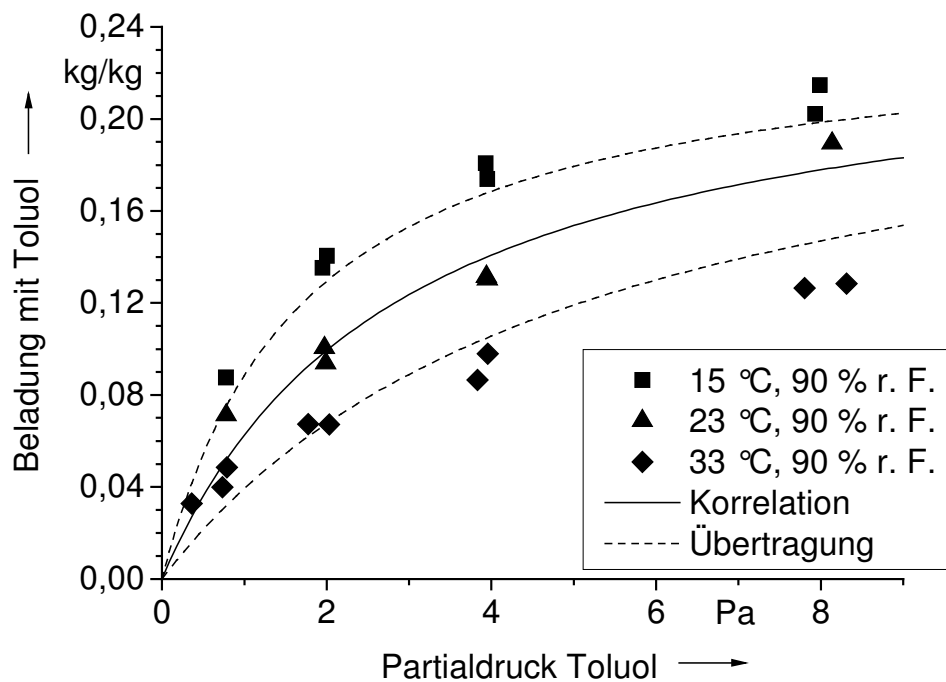


Abb. 5.24: Übertragung der Markham-Benton-Gleichung von Toluol bei 23 °C und 90 % relativer Luftfeuchte auf 15 und 33 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Langmuirkonstanten $b_{L,T}$ und $b_{L,Wd}$

Die Übertragung der Markham-Benton-Isothermengleichungen für Toluol bei gegebener Temperatur und Feuchte auf eine andere Gemischzusammensetzung durch die Veränderung des Wasserdampfpartialdruckes in der Markham-Benton-Isothermengleichung führt wie schon bei n-Butan auch bei Toluol nicht zu einem zufriedenstellendem Ergebnis. Als Erklärung hierfür wird erneut angesehen, dass auch bei Toluol als organischer Komponente die grundlegenden Bedingungen für die Gültigkeit des Ansatzes von Markham und Benton 1931 nicht erfüllt werden.

5.3.3 Korrelation der Isothermenmesswerte von Toluol mit Isothermengleichungen die auf der Potentialtheorie beruhen

Die Isothermenmesswerte von Toluol werden wie auch die von n-Butan mit der Dubinin-Astakhov- und der Dubinin-Radushkevich-Isothermengleichung (Gl. 2.2-13 und Gl. 2.2-14) korreliert. Die Anpassung beider Gleichungen an die Messwerte ist zufriedenstellend. Die erzielten Chi-Quadrat-Werte sind allerdings deutlich höher als bei n-Butan, in einzelnen Fällen liegen sie bei $1 \cdot 10^{-3}$. Als Grund hierfür werden die höhere Streuung der Messwerte und deren geringere Anzahl, insbesondere bei kleineren Partialdrücken, angesehen. Als Beispiel sind in Abb. 5.25 die Isothermenmesswerte und die jeweils daran angepassten Dubinin-Astakhov-Isothermen bei 23 °C und variierender Feuchte dargestellt. Die Abb. 5.26 zeigt analog die Dubinin-Radushkevich-Isothermen bei gleichen Bedingungen. Die zu den Isothermengleichungen der Abbn. 5.25 und 5.26 durch Korrelation ermittelten Parameter P_1 bis P_3 sowie die Chi-Quadrat-Werte sind in Tab. 5.5 aufgeführt. Die weiteren Parameter und Chi-Quadrat-Werte bei 15 °C und 33 °C sowie die Diagramme, die die Korrelationen zeigen, sind dem Anhang E zu entnehmen.

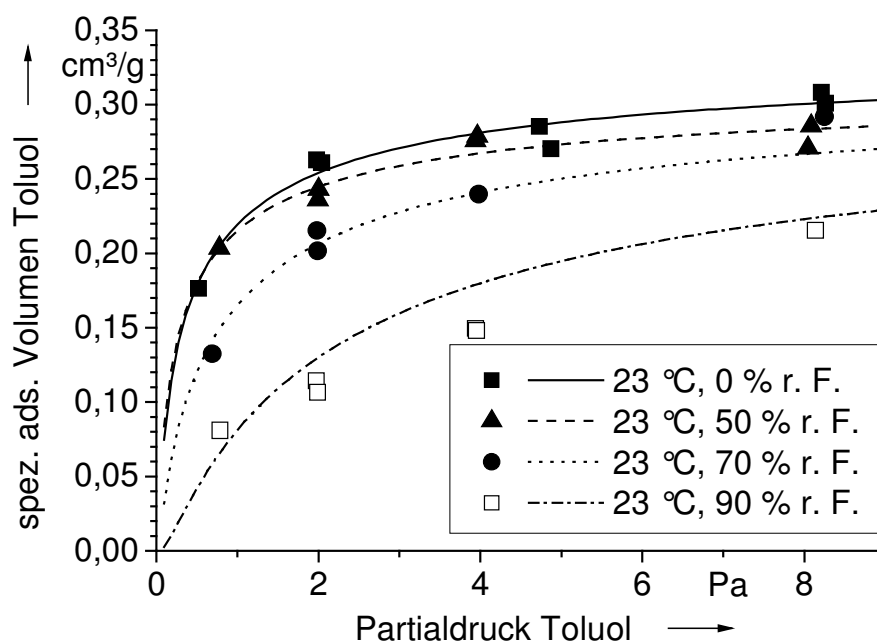


Abb. 5.25: Korrelation der Isothermenwerte von Toluol bei 23 °C und relativen Luftfeuchten von 0 %, 50 %, 70 % und 90 % mit der Dubinin-Astakhov-Isothermengleichung

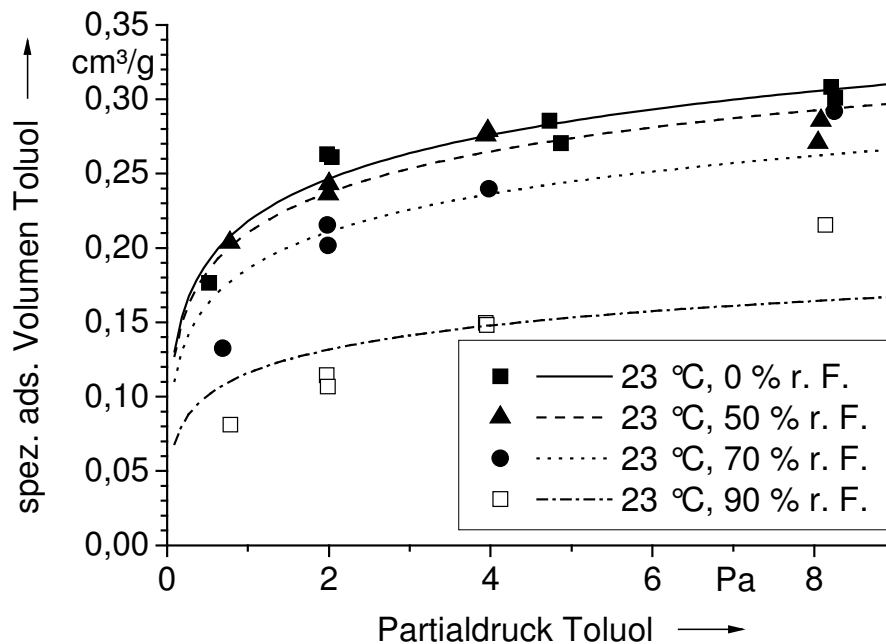


Abb. 5.26: Korrelation der Isothermenwerte von Toluol bei 23 °C und relativen Luftfeuchten von 0 %, 50 %, 70 % und 90 % mit der Dubinin-Radushkevich-Isothermengleichung

Tab. 5.5: Parameter der Isothermen-Gleichungen nach Dubinin-Astakhov und Dubinin-Raduskevich ermittelt durch Anpassung an die Messwerte von Toluol bei 23 °C

	$T [^{\circ}\text{C}]$	$\varphi [\%]$	$P_1 [\text{cm}^3/\text{g}]$	P_2	P_3	red. Chi ²
D-A	23	0	0,32958	0,10300	5,00	1,20E-04
	23	50	0,30744	0,10031	4,99	1,10E-04
	23	70	0,30715	0,11205	5,00	3,90E-04
	23	90	0,30000	0,13006	5,00	8,80E-04
D-R	23	0	0,46372	0,10717	-	1,90E-04
	23	50	0,44016	0,10600	-	1,80E-04
	23	70	0,40000	0,10788	-	8,60E-04
	23	90	0,25307	0,10900	-	1,09E-03

Zur Analyse sind die Parameter P_1 und P_2 der beiden betrachteten Isothermengleichungen in den Abbn. 5.27 und 5.28 in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte und der Temperatur dargestellt. Die Parameter P_1 , siehe Abb. 5.27, die für das maximal unter den gegebenen Bedingungen zur Verfügung stehende Adsorptionsvo-

lumen stehen, erfüllen weitgehend die Erwartung, mit steigender relativer Luftfeuchte sowie steigender Temperatur zu sinken.

Sowohl die Parameter P_2 , die mit Hilfe der Dubinin-Astakhov-Gleichung ermittelt wurden, als auch die mit der Dubinin-Radushkevich-Gleichung bestimmten, sind bei gleichbleibender Temperatur und steigender relativer Luftfeuchte nicht konstant und weisen auch keine stetigen, plausiblen Veränderungen auf, siehe Abb. 5.28. Als Ursache hierfür werden die der Korrelation zugrunde liegenden stark streuenden Messwerte angesehen und nicht, dass bei Toluol der Affinitätskoeffizient β_A , der die Polarisierbarkeit der adsorbierten Phase charakterisiert, als Faktor in der Gleichung für P_2 zu diesen Schwankungen führt. Die Schwankungen von P_2 schränken die Übertragbarkeit der Isothermengleichungen auf andere Temperaturen und Luftfeuchten ein, wie im Weiteren gezeigt wird. Die Bandbreite der Schwankungen der mit der Dubinin-Radushkevich-Gleichung ermittelten Parameter ist größer als die der Dubinin-Astakhov-Gleichung.

Der Parameter P_3 hat bei der Dubinin-Radushkevich-Gleichung den konstanten Wert von 2. Bei den Korrelationen mit der Dubinin-Astakhov-Gleichung ergibt sich für P_3 ein nahezu konstanter Wert von 5. Dieses Ergebnis ist im Sinne des Ansatzes nach Dubinin und Astakhov 1971 konsistent, da P_3 als makroskopisches Maß für die Schärfe der Mikroporenverteilung unabhängig von relativer Luftfeuchte und Temperatur sein sollte.

Wegen der dargestellten Eigenschaften der durch Korrelation ermittelten Parameter und den im Durchschnitt geringfügig niedrigeren Chi-Quadrat-Werten der Anpassungen mit der Dubinin-Astakhov-Gleichung wird im Weiteren diese Isothermengleichung verwendet.

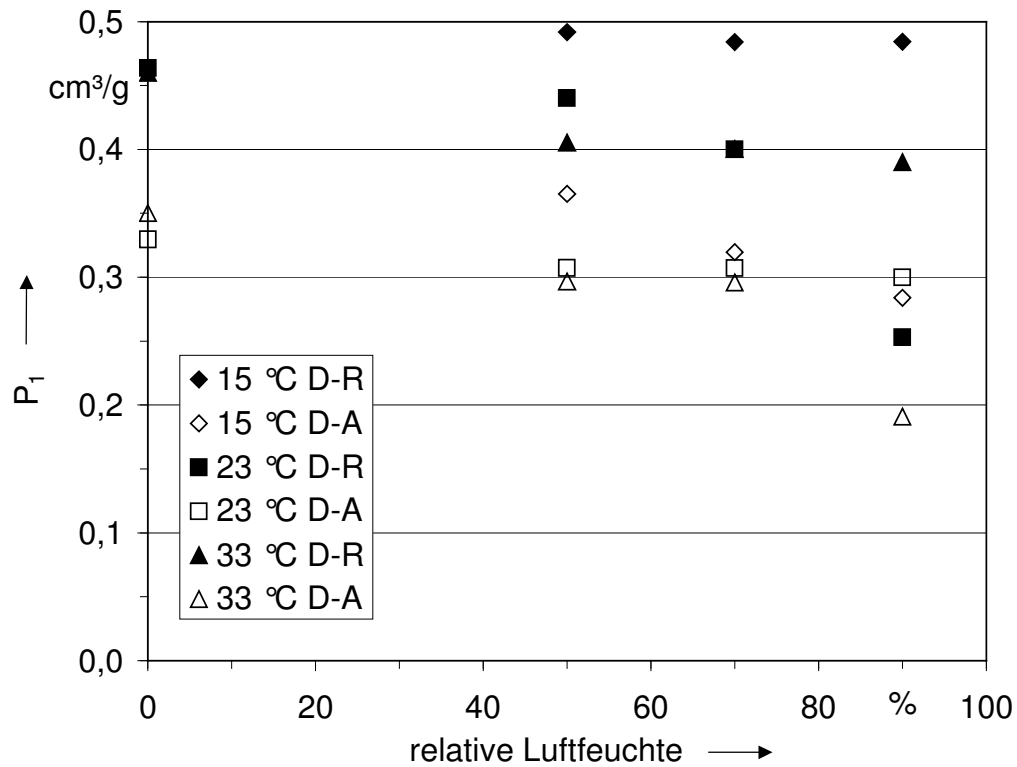


Abb. 5.27: Darstellung des durch Korrelation von Messwerten ermittelten Parameters P_1 der D-A- und der D-R-Gleichung für Toluol bei variierender relativer Luftfeuchte und Temperatur

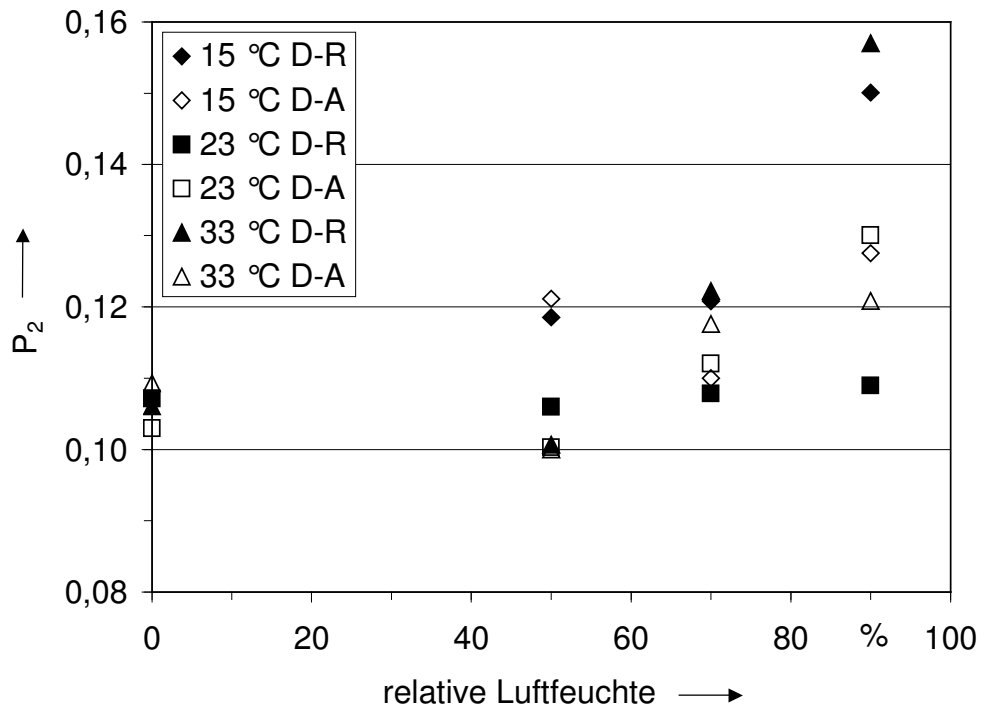


Abb. 5.28: Darstellung des durch Korrelation von Messwerten ermittelten Parameters P_2 der D-A- und der D-R-Gleichung für Toluol bei variierender relativer Luftfeuchte und Temperatur

5.3.4 Übertragung der ermittelten Dubinin-Astakhov-Isothermengleichungen für Toluol auf andere Temperaturen

Zur Übertragung der durch Korrelation ermittelten Dubinin-Astakhov-Isothermengleichung für Toluol auf andere Temperaturen wird genauso wie in Kap. 5.2.4 für n-Butan beschrieben vorgegangen. Die direkte Temperaturabhängigkeit des Parameters P_2 und des Sättigungsdampfdruckes der organischen Komponente werden berücksichtigt. Die Übertragung wird bei allen betrachteten relativen Feuchten ausgehend von allen Temperaturen durchgeführt.

Die Übertragungen der Dubinin-Astakhov-Gleichungen für Toluol in trockener Luft (von 23 °C auf 33 °C und umgekehrt) führen zu zufriedenstellenden Ergebnissen mit Chi-Quadrat-Werten von $2 \cdot 10^{-5}$ und $9 \cdot 10^{-3}$. In Abb. 5.29 ist als Beispiel die Übertragung der Isotherme von Toluol in trockener Luft von 23 °C (durchgezogene Linie) auf 33 °C (gestrichelte Linie) dargestellt. Dieses Ergebnis ist theoretisch anhand der in Kap. 2.2 beschriebenen Grundlagen der auf der Potentialtheorie basierenden Isotherme nachvollziehbar.

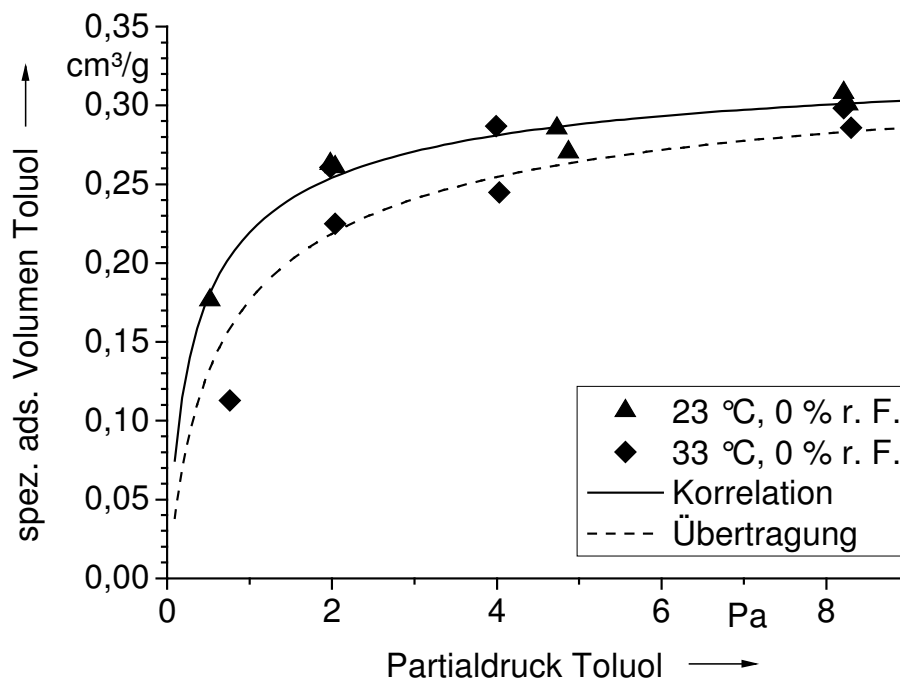


Abb. 5.29: Übertragung der Dubinin-Astakhov-Gleichung für Toluol in trockener Luft bei 23 °C auf 33 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von P_2

Auch die Übertragung von Toluol-Isothermen in feuchter Luft mit 50 % relativer Luftfeuchte führt ausgehend von 23 °C oder 33 °C zu zufriedenstellenden Ergebnissen durch Änderung des Parameters P_2 . Es werden Chi-Quadrat-Werte von $1 \cdot 10^{-4}$ bis

$5 \cdot 10^{-4}$ erreicht. Bei 50 % relativer Luftfeuchte und 15 °C ist eine Übertragung auf die anderen Temperaturen nicht erfolgreich. Als Grund hierfür wird angesehen, dass der Korrelation dieser Isothermengleichungen lediglich vier Isothermenpunkte zugrunde liegen, von denen jeweils zwei bei Toluol-Partialdrücken von ungefähr 4 Pa und 8 Pa liegen. Dadurch wird bei der Korrelation der Kurvenverlauf speziell bei geringeren Partialdrücken nicht ausreichend festgelegt und bietet mithin einen schlechten Ausgangspunkt für die Übertragung.

Bei der Übertragung der Isothermengleichungen von Toluol bei Luftfeuchten von 70 % und 90 % führt die Übertragung auf höhere Temperaturen durch Anpassung des Parameters P_2 ebenfalls zu zufriedenstellenden Ergebnissen (Chi-Quadrat-Werte kleiner $6 \cdot 10^{-4}$). Die Übertragung auf niedrigere Temperaturen ist wie auch bei n-Butan aus mathematischen Gründen nicht erfolgreich.

Die Übertragung der Isothermengleichungen von Toluol auf andere Temperaturen durch Anpassung des Parameters P_2 ist insgesamt erfolgreicher als bei n-Butan. Das ist auf den geringeren Einfluss der Temperatur aufgrund der höheren Wärmekapazität von Toluol zurückzuführen.

Die weiteren relevanten Diagramme zur Übertragung der Isothermengleichungen von Toluol auf andere Temperaturen sind in Anhang F dargestellt.

5.3.5 Übertragung der ermittelten Dubinin-Astakhov-Isothermengleichungen für Toluol auf andere relative Luftfeuchten

Zur Übertragung der durch Korrelation mit den Messwerten bestimmten D-A-Einzelisothermen von Toluol werden neben dem Ansatz nach Linders 1999 sowie Linders et al. 2001 zwei weitere in der Literatur beschriebene Ansätze, das von Nastaj und Ambrozek 2001 sowie das von Chou und Chiou 1997, überprüft.

Der von Nastaj und Ambrozek 2001 für das Adsorptionssystem Toluol (5 Pa-100 Pa)/feuchte Luft/Aktivkohle beschriebene Ansatz ist bei der Übertragung der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten D-A-Isothermen von Toluol auf eine höhere Luftfeuchte jedoch nicht erfolgreich. Auch die Verwendung des empirischen Ansatzes von Chou und Chiou 1997, der für das Adsorptionssystem Cyclohexan/feuchte Luft/Aktivkohle ermittelt wurde, führt nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen.

Mit dem Konzept nach Linders 1999 sowie Linders et al. 2001 dagegen ist durch die alleinige Veränderung des Parameters P_1 der Dubinin-Astakhov-Isothermen eine Übertragung einer Isothermengleichung auf andere relative Luftfeuchten unter Berücksichtigung der Streuung der Messwerte zufriedenstellend möglich. Für das betrachtete Adsorptionssystem wird eine Übertragungsfunktion für den Parameter P_1 ermittelt. Die Vorgehensweise entspricht der in Kap. 5.2.5 beschriebenen für das

Adsorptiv n-Butan. Die durch Korrelation ermittelten Werte von $P_1(T, \varphi)$ werden jeweils auf den Maximalwert $P_{1 \max} = P_1(T, 0 \% r. F.)$ bei der entsprechenden Temperatur und trockener Luft bezogen und in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte aufgetragen (siehe Abb. 5.30). Da die Anzahl der Werte gering ist, werden zusätzlich die experimentell ermittelten adsorbierten Gleichgewichtsvolumina aus den einzelnen Versuchen $v(c_1, T, \varphi)$ in die Betrachtung mit einbezogen, die auf den jeweiligen Maximalwert $v_{\max} = v(c_1, T, 0 \%)$ bei gleichem Eingangsvolumenanteil und gleicher Temperatur aber trockener Luft bezogen werden. Da bei 15 °C keine Messwerte bei trockener Luft vorliegen, werden nur Messergebnisse bei 23 °C und 33 °C verwendet. Die Abhängigkeit von $P_1(T, \varphi)/P_{1 \max}(T, 0 \%)$ bzw. von $v(c_1, T, \varphi)/v_{\max}(c_1, T, 0 \%)$ von der relativen Luftfeuchte wird mathematisch mit hinreichendem Erfolg mit der Lorentz-Gleichung

$$y = y_0 + \left(2 \cdot \frac{A}{\pi} \right) \cdot \left(\frac{w}{4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2} \right). \quad (5.3-1)$$

beschrieben.

Die abhängige Variable y entspricht $P_1(T, \varphi)/P_{1 \max}(T, 0 \% r. F.)$ bzw. $v(c_1, T, \varphi)/v_{\max}(c_1, T, 0 \%)$ und x entspricht der relativen Luftfeuchte. Als Parameter y_0 , A , x_c und w der Lorentz-Funktion werden folgende Werte erhalten: $y_0 = 1,061$, $A = - 89,194 \%$, $x_c = 114,118 \%$, $w = 59,816 \%$. Die durchgezogene Kurve in Abb. 5.30 stellt die beschriebene Funktion dar.

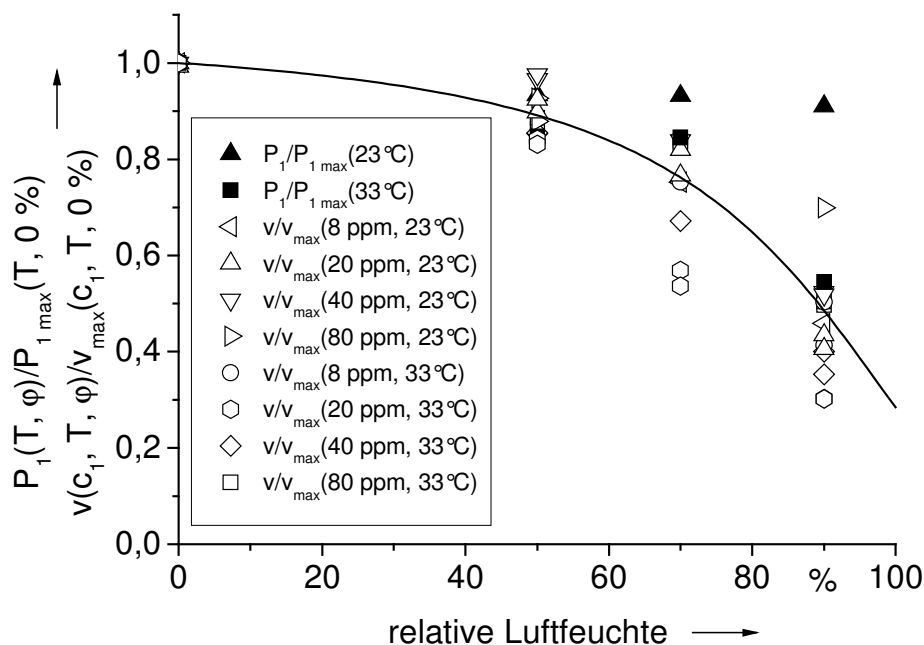


Abb. 5.30: Abhängigkeit von $P_1(T, \varphi)/P_{1 \max}(T, 0 \%)$ von der relativen Luftfeuchte und Korrelation mit der Lorentz-Gleichung

Die Übertragung von Toluol-Isothermen ist im betrachteten Adsorptionssystem bei 23 °C und 33 °C mit der beschriebenen Methode mit hinreichendem Erfolg möglich. Die Chi-Quadrat-Werte liegen zwischen $1 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-4}$. In Abb. 5.31 wird beispielhaft die Übertragung der Einzelisotherme von Toluol in trockener Luft bei 33 °C durch die Anpassung des Parameters P_1 gemäß der vorgestellten Lorentz-Funktion dargestellt. Die Übertragung der Einzelisotherme bei 23 °C ist im Anhang F dargestellt. Bei 15 °C ist die Übertragung auf andere relative Luftfeuchten nicht erfolgreich. Der Grund hierfür ist, wie bereits bei der Übertragung auf andere Temperaturen beschrieben wurde, die mangelnde Festlegung der durch Korrelation ermittelte Isothermengleichung bei 15 °C aufgrund der geringen Anzahl der Isothermenmesswerte.

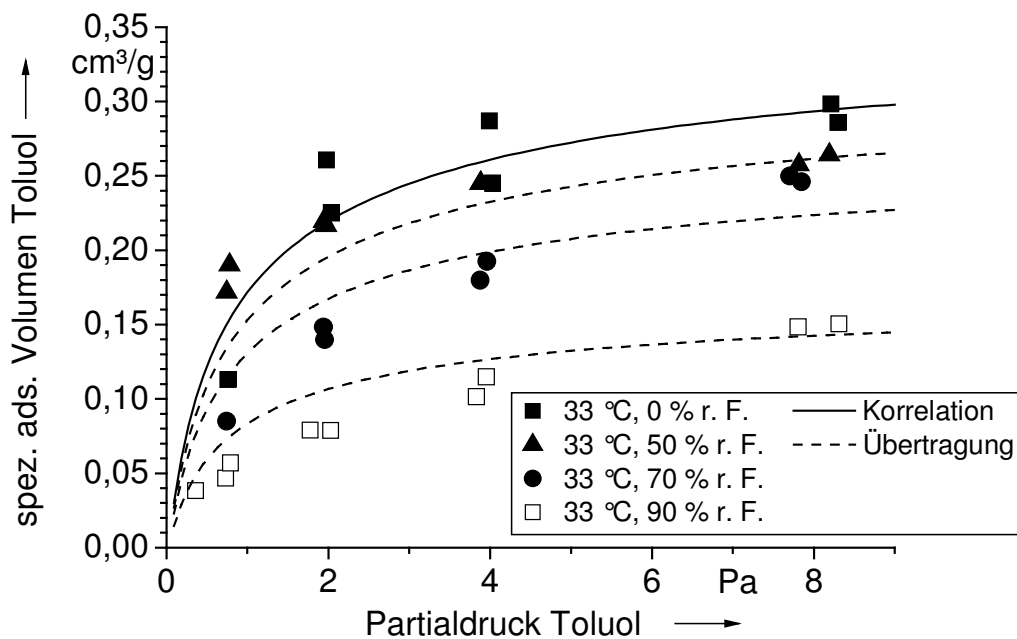


Abb. 5.31: Übertragung der Dubinin-Astakhov-Gleichung von Toluol in trockener Luft bei 33 °C auf andere relative Luftfeuchten durch Berücksichtigung von $P_1(\varphi)/P_{1\max}(0\% \text{ r. F.})$

5.3.6 Anwendung der Ergebnisse zum binären Gleichgewicht von Toluol in feuchter Luft auf eine andere Aktivkohle

Die Ergebnisse zur Übertragung von Toluol-Isothermen auf andere Temperaturen oder relative Luftfeuchten werden mit Versuchsergebnissen an einer zweiten Aktivkohle (AK 2) überprüft. Dabei handelt es sich um die gleiche Aktivkohle, die auch bei der Überprüfung der Ergebnisse für die n-Butan-Adsorption verwendet wird.

Die Durchführung der Experimente mit der zweiten Aktivkohle und die Auswertung erfolgen genauso wie bei den Versuchen mit der ersten Aktivkohle. Die Anzahl der Versuche ist jedoch stark beschränkt. Bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte werden lediglich vier Versuche bei drei unterschiedlichen Eingangsvolumenanteilen durchgeführt. An die ermittelten Isothermenwerte wird die Dubinin-Astakhov-Isothermen-Gleichung angepasst und es werden die Parameter P_1 bis P_3 ermittelt. Bei 23 °C und 70 % relativer Luftfeuchte sowie bei 33 °C und 50 % relativer Luftfeuchte werden jeweils nur zwei Versuche bei Eingangsvolumenanteilen von ungefähr 40 ppm und 80 ppm durchgeführt.

Zur Übertragung der Isothermengleichung auf 33 °C wird der Parameter P_2 wie in Kap. 5.3.4 beschrieben auf 33 °C übertragen. Das Ergebnis zeigt Abb. 5.32. Dargestellt wird das spezifische adsorbierte Volumen in Abhängigkeit von dem Toluol-Partialdruck. Die experimentell ermittelten Isothermenwerte sind als Symbole dargestellt, die durchgezogene Kurve zeigt die durch Korrelation ermittelte Dubinin-Astakhov-Isotherme bei 23 °C, die durch Übertragung ermittelte Isotherme bei 33 °C ist gestrichelt dargestellt. Die übertragene Isothermengleichung beschreibt die Messwerte bei höherer Temperatur unzulänglich. Als Ursachen werden die geringe Datenmenge, die der Korrelation zugrunde liegt, sowie die streuenden Messwerte angesehen.

Die Übertragung der korrelativ ermittelten Toluol-Isotherme bei 23 °C und 50% relativer Luftfeuchte auf die höhere relative Luftfeuchte von 70 % wird mit dem in Kap. 5.3.5 beschriebenen Ansatz durchgeführt. In Abb. 5.33 ist das Ergebnis dargestellt. Aufgetragen ist wiederum das spezifische adsorbierte Volumen über dem Toluol-Partialdruck. Erneut werden die in den Versuchen bestimmten Isothermenwerte durch Symbole, die durch Korrelation ermittelte Isotherme durch eine durchgezogene Kurve und die übertragene Isotherme durch eine gestrichelte Kurve wiedergegeben. Die übertragene Toluol-Isotherme beschreibt zumindest einen der Messwerte bei 33 °C und 50 % r. F. zufriedenstellend. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass zur Charakterisierung des Adsorptionssystems mehr Messwerte notwendig sind.

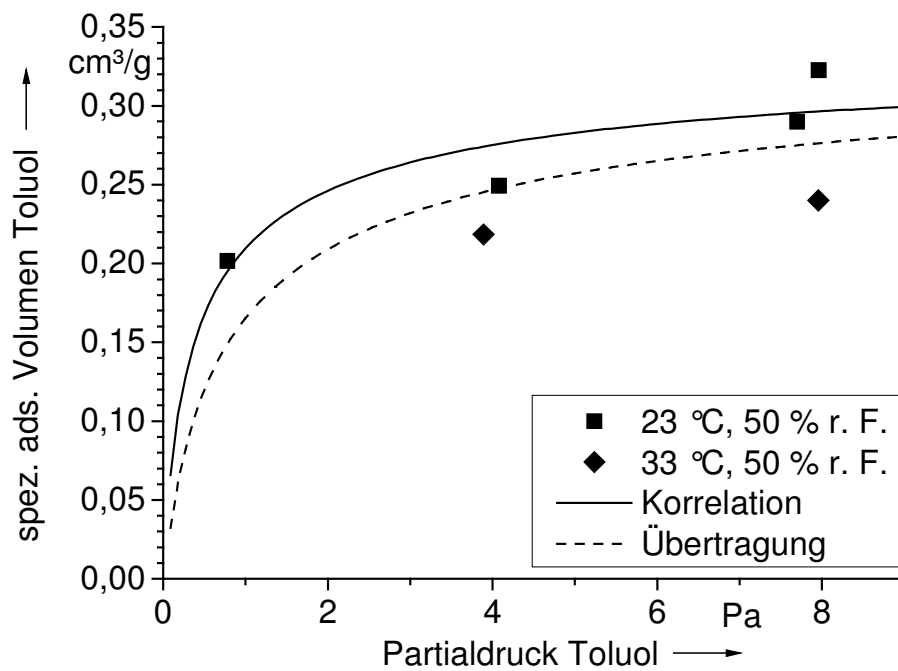


Abb. 5.32: Übertragung der Dubinin-Astakhov-Gleichung von Toluol bei 50 % relativer Luftfeuchte an Aktivkohle AK 2 von 23 °C auf 33 °C

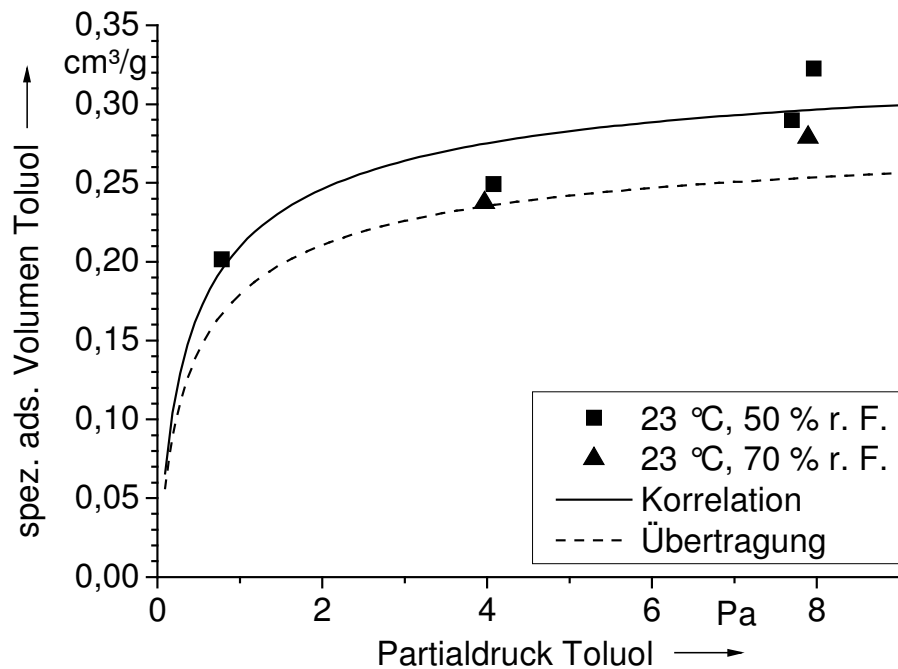


Abb. 5.33: Übertragung der Dubinin-Astakhov-Gleichung von Toluol bei 23 °C an Aktivkohle AK 2 von 50 % auf 70 % relative Luftfeuchte

6 Ergebnisse Adsorptionskinetik

Die Bestimmung von Parametern zur Beschreibung der Adsorptionskinetik der organischen Komponenten n-Butan und Toluol in binärer Mischung mit Wasserdampf erfolgt mit Hilfe der experimentellen Daten und dem in Kap. 2.3 beschriebenen Grenzschichtmodell, das sämtliche Stoffübergangskoeffizienten in einem pauschalen Wert k_{eff} oder β_C zusammenfasst. Das Grenzschichtmodell wird in der erweiterten Form nach Ripperger und Germerdonk 1983 verwendet, d. h. die Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten von der mittleren Beladung des Adsorbens wird berücksichtigt (siehe Gl. 2.3-29). Zur Bestimmung des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten $\beta_C(\bar{X})$ ist die Kenntnis von folgenden Werten über die Versuchszeit notwendig:

- dem adsorbierten Massenstrom der organischen Komponente $\dot{m}_{ads,i}$,
- der äußeren Oberfläche der Aktivkohle a ,
- der Adsorptivkonzentration c ,
- der mittleren Beladung \bar{X} und
- der hierzu im Gleichgewicht stehenden Adsorptivkonzentration \bar{c}^* .

Die Adsorptivkonzentration c ist ebenso wie die äußere Oberfläche des Adsorbens bekannt. Der adsorbierte Massenstrom $\dot{m}_{ads,i}$ wird mit Hilfe von Massenbilanzen aus den Durchbruchkurven bestimmt. Durch seine Aufsummierung über die Versuchszeit und den Bezug auf die eingesetzte Aktivkohlemasse wird die mittlere Beladung \bar{X} berechnet. Mit Hilfe der in Kap. 5 ermittelten Isothermengleichungen wird die zur mittleren Beladung im Gleichgewicht stehende Adsorptivkonzentration \bar{c}^* berechnet. Aus den zahlreichen Durchbruchkurven werden auf diese Weise ebenso viele Zusammenhänge des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten von der jeweiligen mittleren Beladung $\beta_C(\bar{X})$ bestimmt. Dabei weisen die Kurven mit steigender mittlerer Beladung einen starken, polstellenartigen Anstieg auf. Dieser ergibt sich durch die in der Berechnungsgleichung im Nenner stehende Differenz, die das treibende Gefälle zum Stofftransport ausdrückt. Bei der Auswertung wird die Berechnung von $\beta_C(\bar{X})$ abgebrochen, sobald ein so gearteter Anstieg zu verzeichnen ist.

Um die Ergebnisse von Versuchen bei gleicher Temperatur und relativer Luftfeuchte aber unterschiedlichen Eingangsvolumenanteilen vergleichen zu können, wird der pauschale Stoffübergangskoeffizient β_C über dem Beladungsgrad X_{grad}

$$X_{grad} = \frac{\bar{X}}{\bar{X}_{max}} \quad (6-1)$$

aufgetragen. Der Beladungsgrad X_{grad} ist der Quotient aus mittlerer Beladung \bar{X} und maximal erreichter Beladung \bar{X}_{max} bei den jeweiligen Umgebungsbedingungen und der jeweiligen Eingangskonzentration. \bar{X}_{max} entspricht der Gleichgewichtsbeladung zur Eingangskonzentration des Adsorptivs.

6.1 Experimentelle Ergebnisse zur Adsorptionskinetik von n-Butan

Zur Auswertung der Fülle experimenteller Daten zur Adsorptionskinetik werden zunächst die Werte des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten β_C in Abhängigkeit von dem Beladungsgrad X_{grad} bei gleichen Temperaturen und relativen Luftfeuchten aber verschiedenen Eingangsvolumenanteilen von Butan aufgetragen. Abb. 6.1 zeigt die Ergebnisse für 23 °C und 50 % relative Luftfeuchte. Die Streuung der Messwerte in Abhängigkeit vom Eingangsvolumenanteil ist erheblich. Es kann jedoch kein Zusammenhang zwischen dem Eingangsvolumenanteil und dem Wert des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten festgestellt werden. Daher wird im weiteren für alle Temperaturen und Feuchten jeweils die gesamte Werteschar von β_C und X_{grad} verwendet, um eine Funktion $\beta_C = f(X_{grad})$ zu ermitteln.

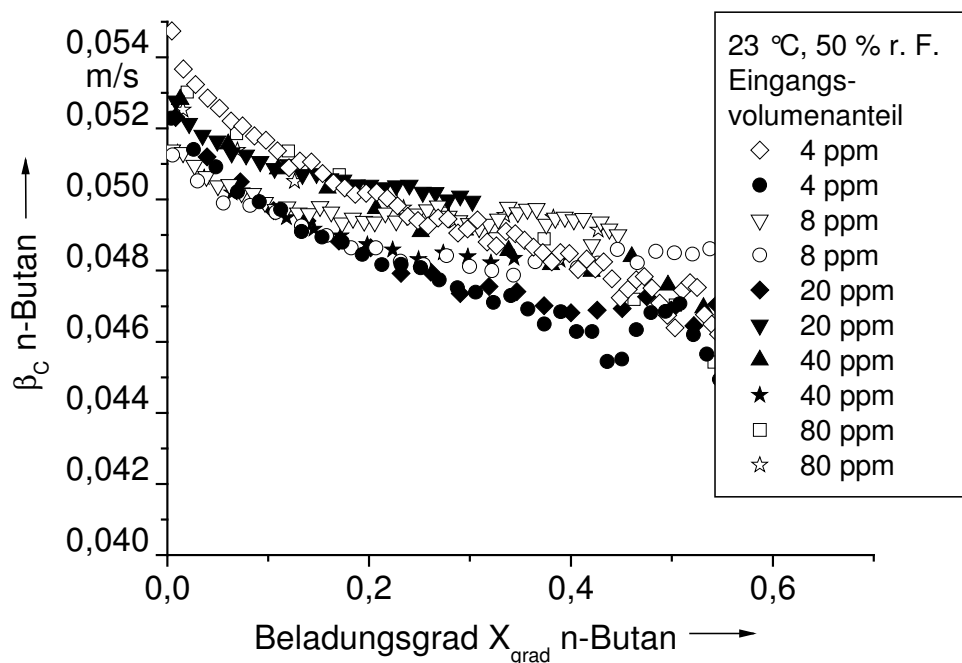


Abb. 6.1: Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten β_C von n-Butan vom Beladungsgrad X_{grad} und dem Eingangsvolumenanteil bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte

Der pauschale Stoffübergangskoeffizient β_c von Butan wird durch die relative Luftfeuchte und die Temperatur beeinflusst. In Abb. 6-2 sind die aus den Versuchen ermittelten Werte von β_c in Abhängigkeit von X_{grad} bei 23 °C und variierender Luftfeuchte dargestellt. Für die Versuche mit 50 % bis 90 % relativer Luftfeuchte ist trotz Streuung ein deutlicher Einfluss der relativen Luftfeuchte zu erkennen. Ebenso verhält es sich bei 15 °C und 33 °C. Die aus den Versuchen mit trockener Luft ermittelten Zahlenwerte von β_c sowie die Abhängigkeit $\beta_c(X_{grad})$ entsprechen näherungsweise denen bei 50 % relativer Luftfeuchte. Die Ergebnisse der Versuche mit trockener Luft werden jedoch nicht zum direkten Vergleich in Abb. 6.2 verwendet, da der Einfluss der Versuchsanordnung nicht quantifiziert werden kann.

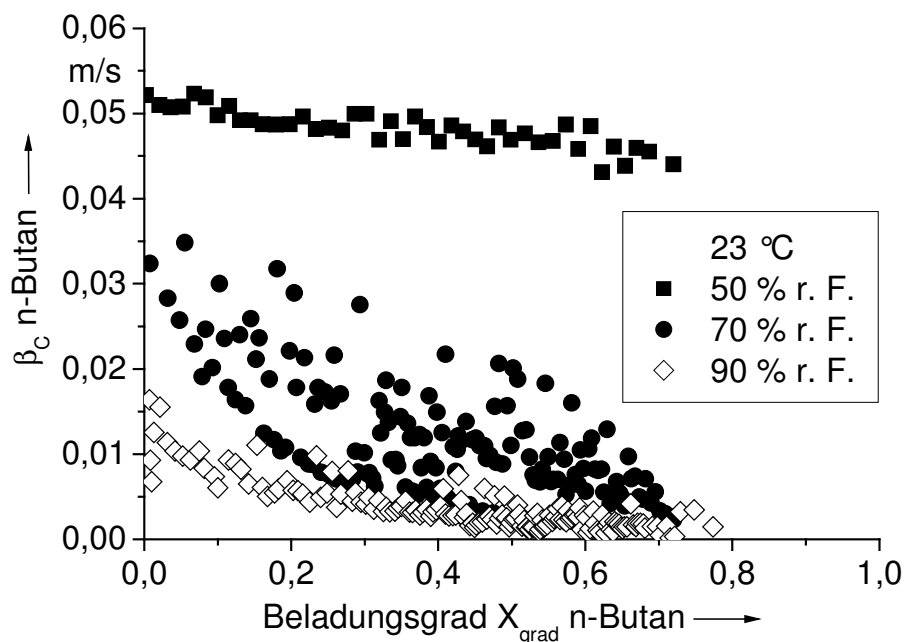


Abb. 6.2: Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten β_c von n-Butan vom Beladungsgrad X_{grad} und der relativen Luftfeuchte bei 23 °C

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten von der Temperatur sind in Abb. 6.3 die ermittelten Werte von β_c in Abhängigkeit von X_{grad} bei 50 % relativer Luftfeuchte und variierender Temperatur dargestellt. Bei der Steigerung der Temperatur von 15 °C auf 23 °C sinkt β_c bei Berücksichtigung der starken Streuung der Versuchswerte tendenziell geringfügig. Die weitere Steigerung der Temperatur auf 33 °C zeigt eine deutliche Abnahme von β_c .

Daraus den Schluss zu ziehen, dass die Temperaturerhöhung zu einem Absinken von β_c führt, ist jedoch unzulässig, weil der absolute Feuchtegehalt der Luft variiert

(15 °C/50 % r. F. $p_{\text{Wd}} = 852 \text{ Pa}$, 33 °C/50 % r. F. $p_{\text{Wd}} = 2516 \text{ Pa}$). Auf seinen Einfluss wird nachfolgend eingegangen.

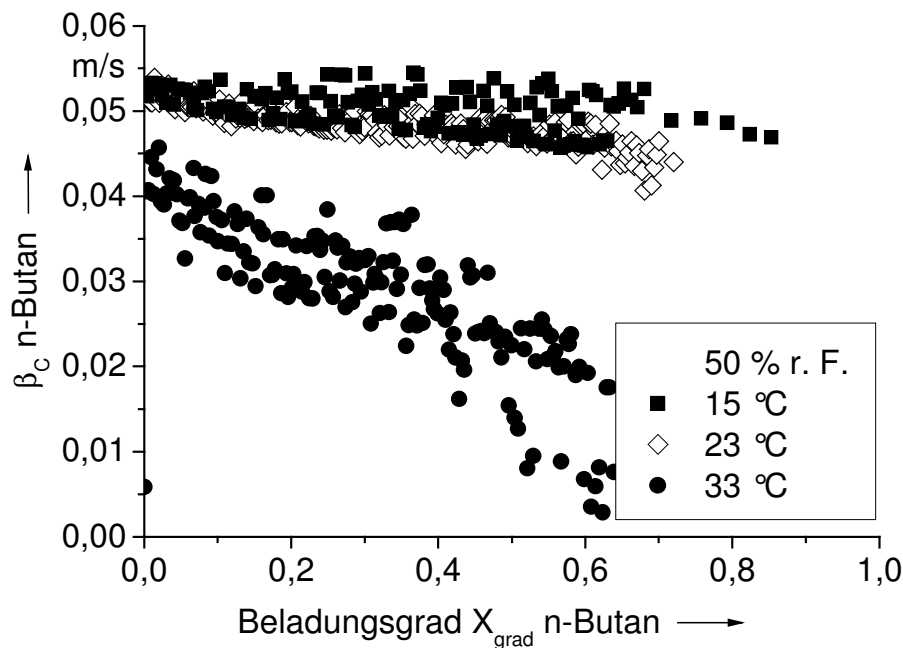


Abb. 6.3: Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten β_C von n-Butan vom Beladungsgrad X_{grad} und der Temperatur bei 50 % relativer Luftfeuchte

6.1.1 Mathematische Beschreibung

Die mathematische Beschreibung der Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten vom Beladungsgrad bei den verschiedenen Umgebungsbedingungen ist mit Gl. 2.3-31

$$\beta_C(\bar{X}) = k' - b' \bar{X}^{b''} \quad (2.3-31)$$

erfolgreich. Die Anpassung der Gl. 2.3-31 an die aus den Versuchen ermittelten Werte erfolgt mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Abb. 6.4 zeigt die auf diese Weise bestimmten Funktionen $\beta_C = f(X_{\text{grad}})$ bei den verschiedenen untersuchten Umgebungsbedingungen.

Folgende zwei Zusammenhänge sind bezüglich des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten und seiner Abhängigkeit vom Beladungsgrad zu erkennen:

1. $\beta_C(X_{\text{grad}})$ sinkt mit steigender Temperatur bei konstanter relativer Feuchte. Bei 90 % relativer Luftfeuchte ist dieser Zusammenhang weniger ausgeprägt. In den folgenden Untersuchungen wird statt der relativen Feuchte die absolute Feuchte, d. h. der Wasserdampf-Partialdruck, betrachtet.
2. $\beta_C(X_{\text{grad}})$ sinkt mit steigender relativer Luftfeuchte bei konstanter Temperatur.

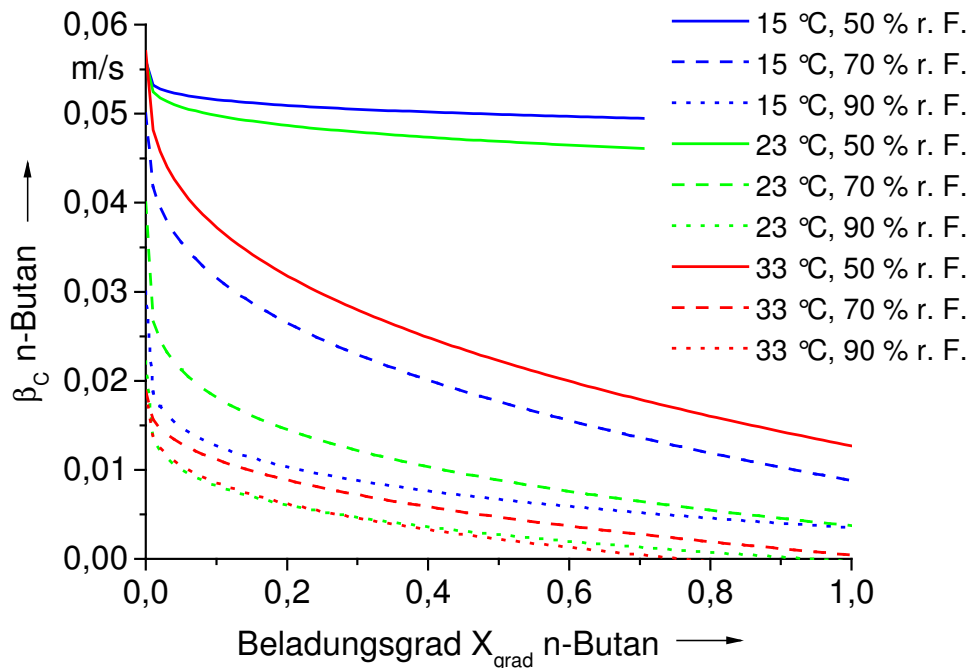


Abb. 6.4: Mathematische Beschreibung der Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten β_C von n-Butan vom Beladungsgrad X_{grad} bei variierender Temperatur und relativer Luftfeuchte

Zur weiteren Deutung der in Abb. 6.4 ermittelten Zusammenhänge werden die aus den Versuchen bestimmten Parameter k' , b' und b'' der Gl. 2.3-31 verglichen. Für eine mittlere Anfangsbeladung von $\bar{X}=0$ entspricht der Parameter k' theoretisch dem Stoffübergangskoeffizienten durch die Grenzschicht k_g . In Abb. 6.5 sind die Werte von k' in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte und Temperatur aufgetragen. Es wird deutlich, dass der Stoffübergangskoeffizient von n-Butan durch die Grenzschicht bei gleicher absoluter Feuchte des Adsorptivgemisches mit steigender Temperatur zunimmt. Der Anstieg der absoluten Feuchte des Adsorptivgemisches bewirkt dagegen ein Absinken des Parameters k' . In Abb. 6.5 sind auch die Parameter k' aus den Versuchen mit trockener Luft aufgetragen. Auch wenn ein direkter Vergleich mit den Werten bei feuchter Luft nicht geboten ist, können die zwei Parameter untereinander im Hinblick auf ihre Temperaturabhängigkeit miteinander verglichen werden.

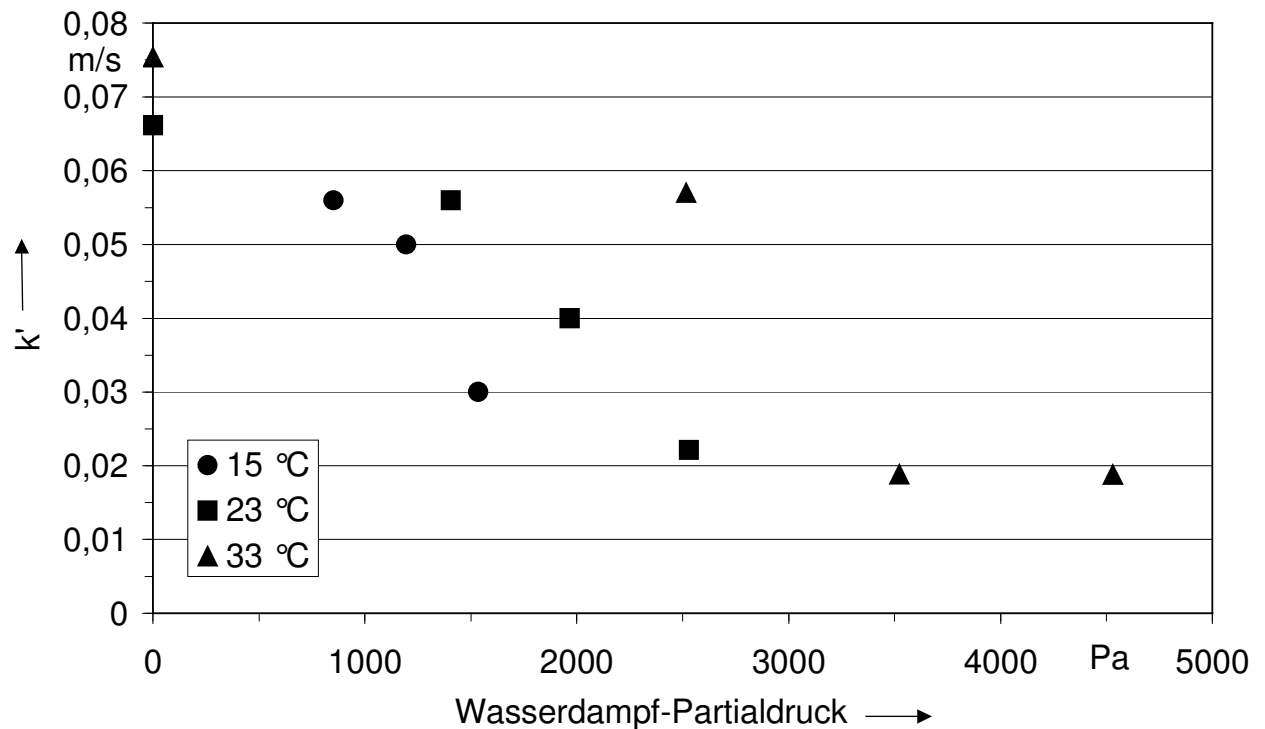


Abb. 6.5: Parameter k' in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte und der Temperatur bei der Adsorption von n-Butan/ Wasserdampf

Die aus den Versuchen bestimmten Parameter b' und b'' der Gl. 2.3-31 sind in den Abbn. 6.6 und 6.7 in Abhängigkeit vom Wasserdampf-Partialdruck und der Temperatur aufgetragen. Die Parameter b' und b'' charakterisieren den Abfall des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit vom Beladungsgrad. Aus den Abbn. 6.6 und 6.7 wird ersichtlich, dass die Parameter b' und b'' kein einheitliches Änderungsmuster in Abhängigkeit von Temperatur und Gemischzusammensetzung aufweisen und ihre Werte prozentual betrachtet stark streuen. Die Betrachtung beider Parameter b' und b'' zusammen im Term $-b' \bar{X}^{b''}$ aus Gl. 2.3-31 führt zu demselben Ergebnis.

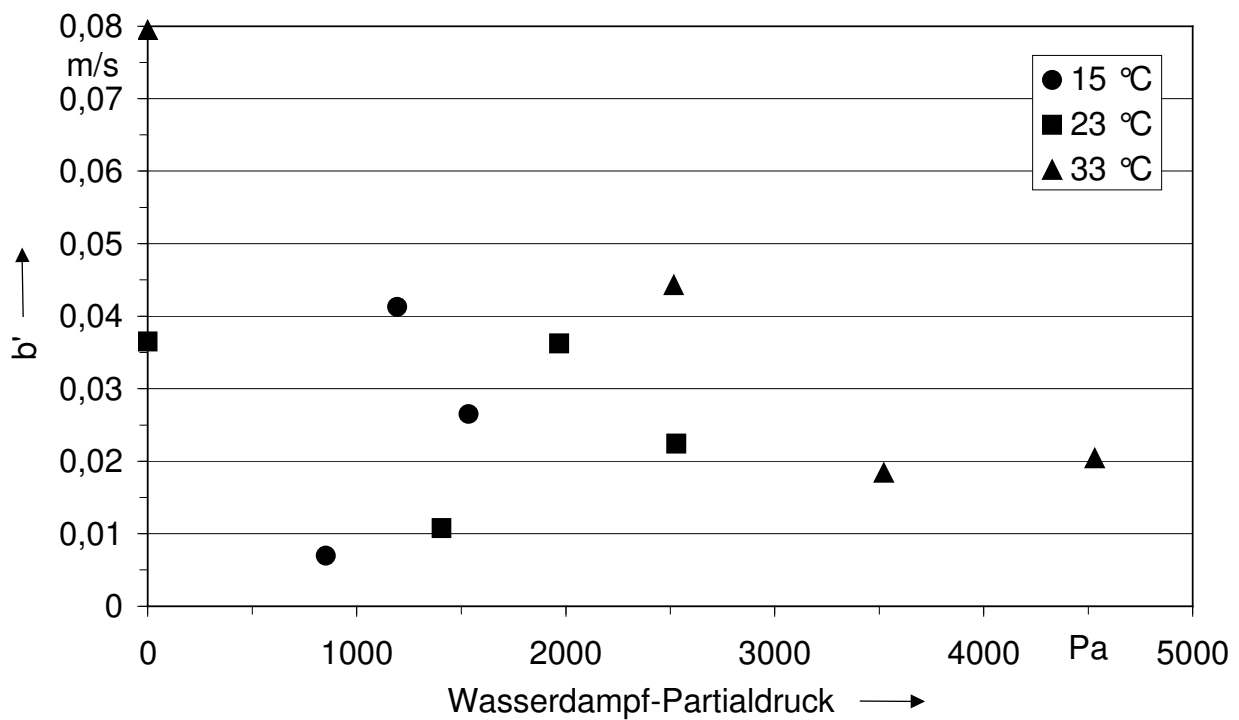


Abb. 6.6: Parameter b' in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte und der Temperatur bei der Adsorption von n-Butan/ Wasserdampf

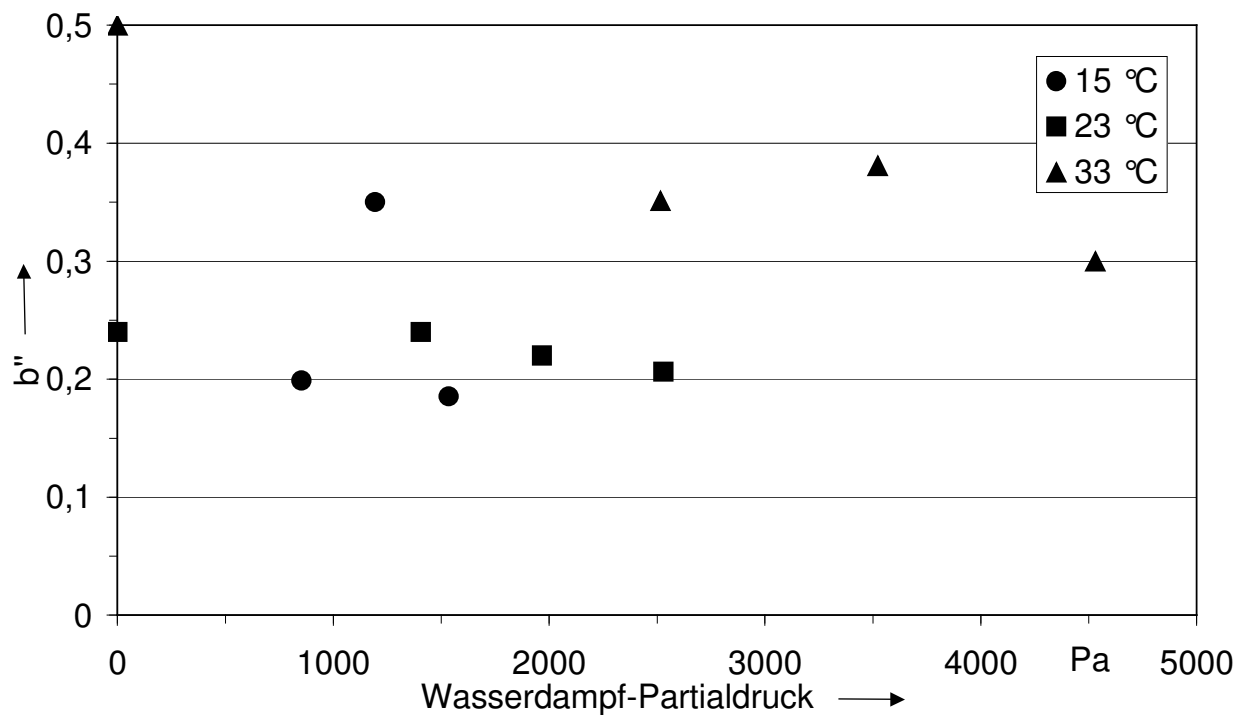


Abb. 6.7: Parameter b'' in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte und der Temperatur bei der Adsorption von n-Butan/ Wasserdampf

6.1.2 Deutung und Validierung der Ergebnisse

Zur Deutung und Validierung der Ergebnisse werden die experimentell ermittelten Werte des Parameters k' aus Gl. 2.3-31 herangezogen. Wie bereits ausgeführt, entsprechen diese bei einer mittleren Anfangsbeladung von $\bar{X}=0$ dem Stoffübergangskoeffizienten durch die Grenzschicht k_g . Für die weiteren Betrachtungen wird zunächst vorausgesetzt, dass die mittlere Anfangsbeladung Null beträgt. Die theoretischen Betrachtungen werden zunächst für das Adsorptionssystem aus n-Butan und trockener Luft durchgeführt. Es bietet den Vorteil, dass nur binäre Diffusionskoeffizienten nach Gl. 2.3-3 oder 2.3-4 zu bestimmen sind.

Zur theoretischen Überprüfung der absoluten Höhe der Werte von k' werden zur Berechnung von k_g die in Kap. 2 aufgeführten Gln. 2.3-9 bis 2.3-22 verwendet. Die binären Diffusionskoeffizienten werden nach Gl. 2.3-3 bestimmt. Die Berechnung der kinematischen Viskosität des Gemisches aus n-Butan und Luft erfolgt gemäß Lucas und Luckas 1997. Die weiteren Größen außer der Porosität sind bekannt.

Der Porosität kommt bei der Betrachtung der Dünnschichtadsorption eine besondere Bedeutung zu. Sie nimmt bei Schüttungen mit geringer werdender Schüttungshöhe zu, ähnlich wie bei Betrachtungen zur Randgängigkeit die Porosität in Richtung Adsorberwand zunimmt. In dieser Arbeit wird in Anlehnung an den Verhältnisswert R_R aus Gl. 2.4-1 der Wert R_H eingeführt

$$R_H = H/d_K, \quad (6.1-1)$$

der das Verhältnis der Schüttungshöhe H zu der charakteristischen Adsorbens-kornabmessung d_K und somit die Anzahl der Lagen wiedergibt.

Die Porosität in Abhängigkeit von der Schüttungshöhe wurde auf zwei verschiedene Arten ermittelt. Zum einen wurde die Porosität für eine gleichmäßige Anordnung von kugelförmigen Adsorbenspartikeln in Abhängigkeit von R_H berechnet, siehe Abb. 6.8. Zum anderen erfolgte die Bestimmung durch Messung der Höhen von Sorbensschüttungen unterschiedlicher Einwaage und anschließender Berechnung mit den Stoffdaten der eingesetzten Aktivkohle. Die ermittelten Porositäten wurden bezogen auf die Werte ε_0 bei 16 bzw. 50 Lagen und in Abhängigkeit von der Anzahl der Lagen der Schüttung aufgetragen, siehe Abb. 6.9. Die theoretisch und experimentell während dieser Arbeit ermittelten Werte zeigen einen ähnlichen Verlauf. Die aus Versuchen hergeleiteten Werte weisen Schwankungen auf, wie sie auch in der Literatur bei Betrachtungen zur Randgängigkeit beschrieben werden (Kast 1988, Chu und Ng 1989, Vortmeyer und Schuster 1983). Die ermittelten Werte der relativen Porosität in Abhängigkeit von der Anzahl der Lagen der Schüttung können erfolgreich mit der Gl. 2.4-2 von Chandrasekhara und Vortmeyer 1979 zur Beschreibung der Porosität

in Abhängigkeit von der radialen Position korreliert werden. Es ergibt sich folgende Gleichung

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + 0,23 \cdot \exp(-0,43 \cdot R_H). \quad (6.1-2)$$

Für die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Schüttungen ergibt sich daraus bei $R_H \approx 1,72$ eine um 11 % höhere Porosität als in einer ausgeprägten Schüttung desselben Materials ($\varepsilon_0 = 0,6$) von $\varepsilon = 0,67$.

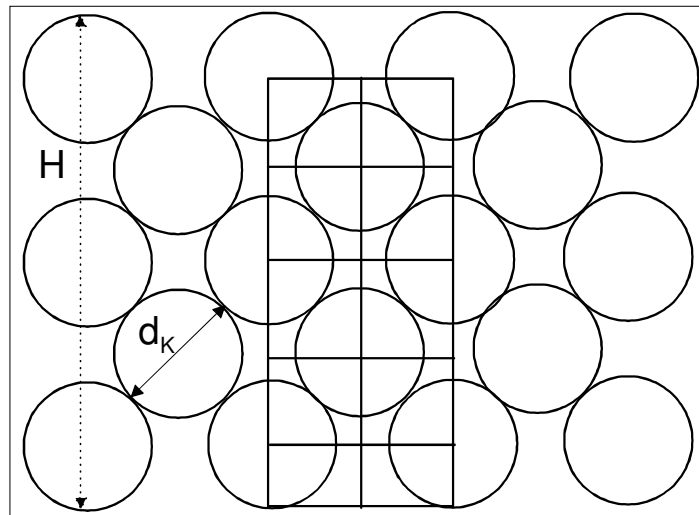


Abb. 6.8: Anordnung zur Berechnung der Porosität einer Schüttung in Abhängigkeit von der Schüttschichthöhe

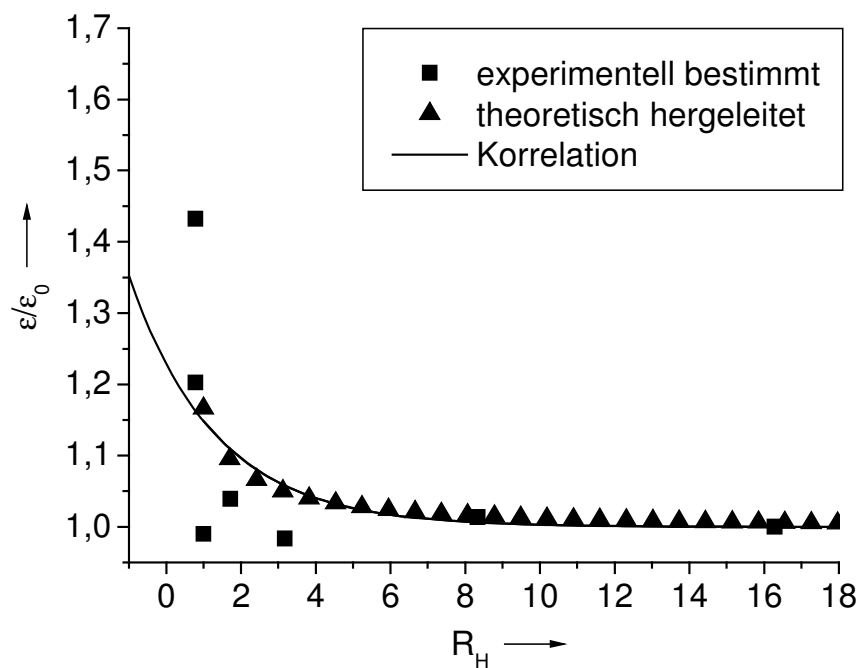


Abb. 6.9: Abhängigkeit der Porosität von der Schüttschichthöhe

Die aufgeführten Stoffwerte und die ermittelte Porosität werden zur Berechnung von k_g mit den Gleichungen Gln. 2.3-9 bis 2.3-22 verwendet. Die berechneten Werte werden den aus den Versuchen ermittelten Werten von k' jeweils bei 23 °C und 33 °C gegenübergestellt, siehe Abb. 6.10. Die Ansätze, die den Stoffübergang an Einzelpartikeln beschreiben, sind mit EK, die für Schütttschichten mit S gekennzeichnet. Trotz Streuung wird die absolute Höhe der Werte von k' durch verschiedenste Ansätze bestätigt. Der Stoffübergang an den untersuchten dünnen Adsorbenschichten kann mit empirischen Ansätzen zum Stoffübergang am Einzelkorn beschrieben werden. Die Ansätze für Schütttschichten sind ebenfalls geeignet, wenn die entsprechende Porosität berücksichtigt wird. Einzig die mit den Gln. 2.3-9 bis 2.3-13 berechneten Werte des Stoffübergangskoeffizienten k_g sind deutlich höher als die experimentell ermittelten. Die Einschätzung von Gnielinski 1978, dass der Stofftransport bei Berechnung mit den Gln. 2.3-9 bis 2.3-13 und Werten der Peclet-Zahl Pe' unter 500 bis 1000 überschätzt wird, wird durch diese Ergebnisse bestätigt. Die Peclet-Zahlen Pe' betragen bei den betrachteten Versuchen weniger als 20.

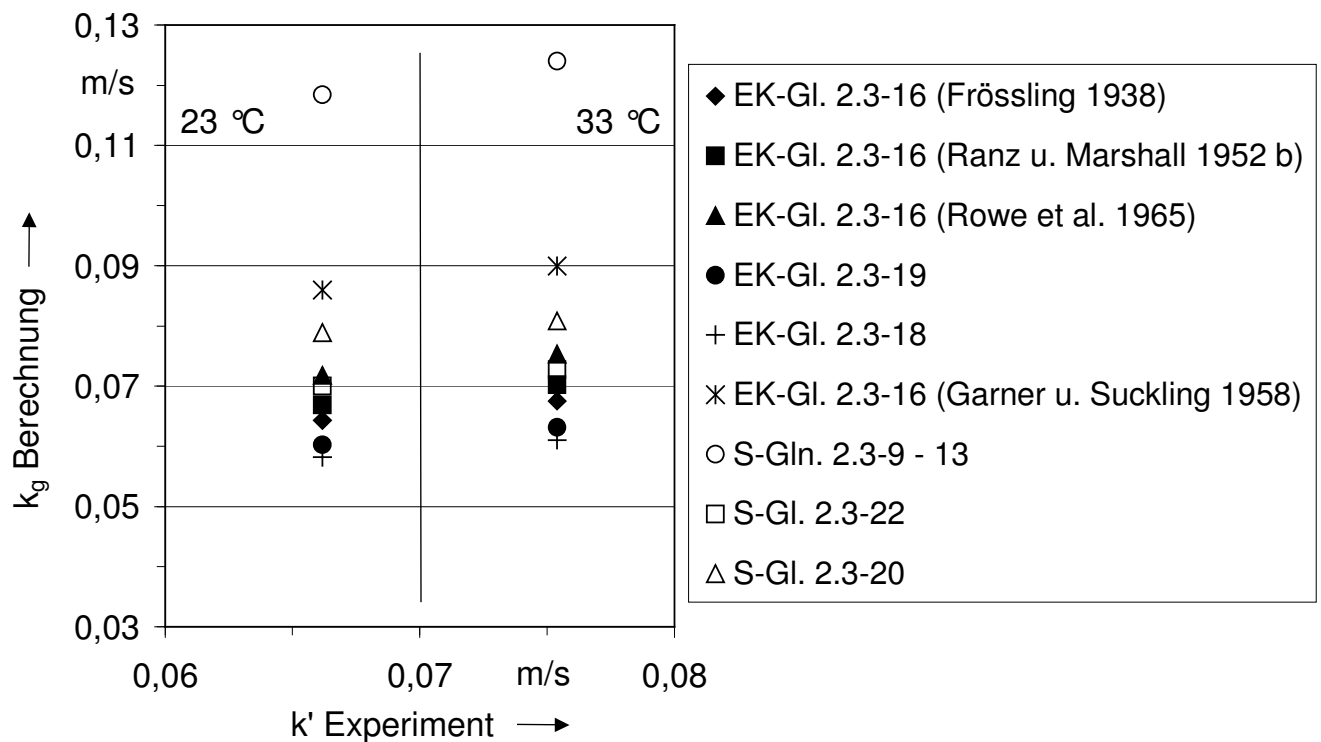


Abb. 6.10: Vergleich der Parameter k' mit berechneten Stoffübergangskoeffizienten k_g für n-Butan in trockener Luft

Die vorangegangenen Überlegungen und Berechnungen bestätigen auch die für k' festgestellte Abhängigkeit von der Temperatur. In den Gleichungen zur Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten wird die Temperatur über die kinematische Viskosi-

tät und den Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Bei steigender Temperatur steigen auch die dynamische Viskosität des Gemisches sowie die binären Diffusionskoeffizienten an. Für die Diffusionskoeffizienten wird das in den Gln. 2.3-3 und 2.3-4 deutlich. Die Reynoldszahl mit der kinematischen Viskosität im Nenner nimmt ab. Die Schmidt-Zahl mit der kinematischen Viskosität im Zähler und den Diffusionskoeffizienten im Nenner steigt an. Insgesamt führt die zunehmende Temperatur zu einem geringen Anstieg des Stoffübergangskoeffizienten.

Zur Untersuchung des durch die Experimente festgestellten Absinkens des Stofftransportes von n-Butan durch die Grenzschicht bei ansteigender relativer Feuchte wird folgendermaßen vorgegangen. Es wird zunächst davon ausgegangen, dass die aus den experimentellen Daten bestimmten Werte von k' den Werten der Stoffübergangskoeffizienten durch die Grenzschicht k_g entsprechen. Damit wird eine mittlere Anfangsbeladung von Null vorausgesetzt. Der Stoffübergangskoeffizient k_g wird mit der Gl. 2.3-22 nach Dwivedi und Upadhyay 1977 und der ermittelten Porosität berechnet. Der Ansatz zur Berechnung von k_g für das Adsorptionssystem wird aufgrund der Ergebnisse für die Adsorption von n-Butan und trockener Luft (siehe Abb. 6.10) als geeignet angesehen. In der Gleichung wirkt sich ein variierender Wasserdampfanteil im Adsorptivgemisch auf die kinematische Viskosität und den Diffusionskoeffizienten aus.

Die Berechnung der kinematischen Viskosität des Gemisches aus Luft, n-Butan und Wasserdampf wird gemäß Lucas und Luckas 1997 durchgeführt und zeigt eine geringfügige, quasi lineare Abnahme der kinematischen Viskosität mit steigendem Anteil der relativen Feuchte.

Die Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten von n-Butan in feuchter Luft wird wie in Kap. 2 beschrieben mit den Gln. 2.3-3 und 2.3-5 bis 2.3-8 und den entsprechenden vereinfachenden Annahmen durchgeführt. Abb. 6.11 zeigt die mit den drei in Kap. 2 beschriebenen Ansätzen (Wilke 1950, Burghardt und Krupiczka 1975, Kato et al. 1981) berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten von n-Butan bei 23 °C und variierender Luftfeuchte. Mit steigender relativer Feuchte ergibt sich ein nur äußerst geringfügig sinkender Wert für den Diffusionskoeffizienten von n-Butan im Gemisch. Analoge Ergebnisse wurden für 15 °C und 33 °C ermittelt. Die mit den drei verschiedenen Ansätzen ermittelten Werte des effektiven Diffusionskoeffizienten in unterschiedlich feuchter Luft sind nahezu gleich.

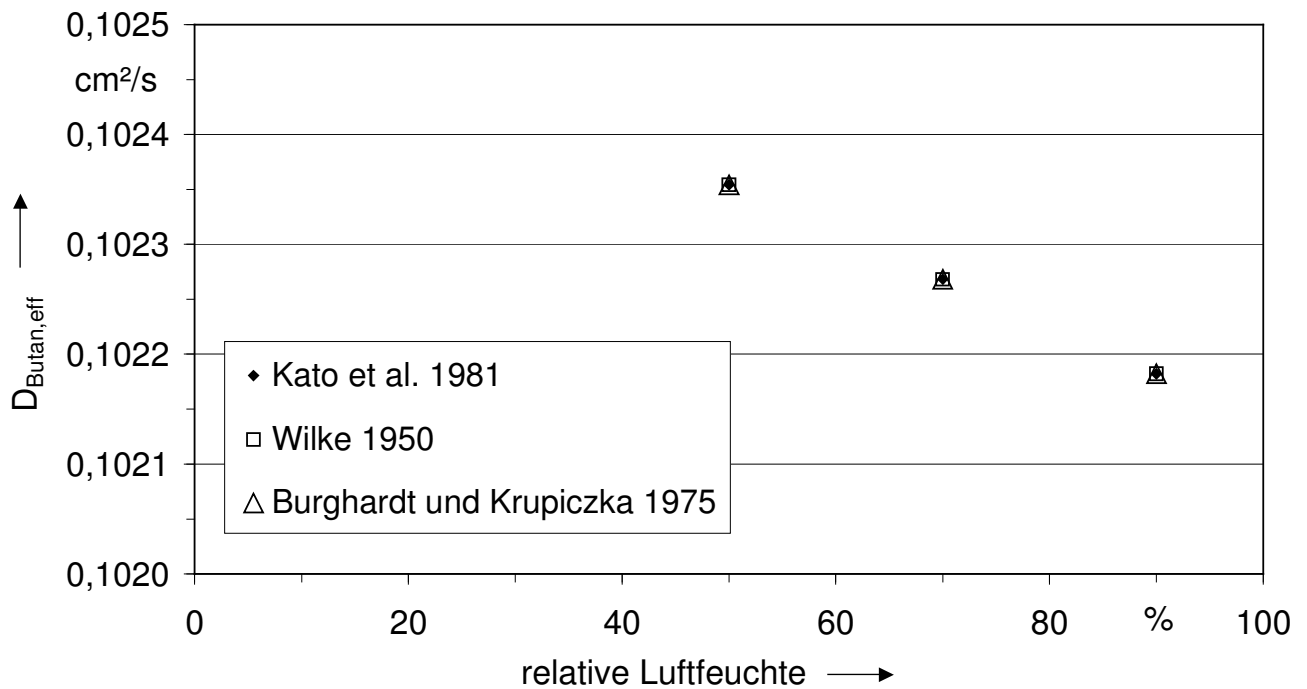


Abb. 6.11: Berechnete effektive Diffusionskoeffizienten von n-Butan bei 23 °C und variierender Luftfeuchte

Mit den berechneten Werten für die kinematische Viskosität und die ternären Diffusionskoeffizienten von n-Butan im Gemisch mit Luft und Wasserdampf und der zuvor ermittelten Porosität wurden mit Gl. 2.3-22 die Stoffübergangskoeffizienten durch die Grenzschicht k_g in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte bei den untersuchten Temperaturen berechnet. Bei allen untersuchten Temperaturen ergaben die Berechnungen ein äußerst geringes Absinken von k_g mit zunehmender relativer Luftfeuchte. Abb. 6.12 zeigt als Beispiel die so berechneten Werte bei 23 °C. Der Ordinatenmaßstab zeigt, wie gering das Absinken der berechneten Werte von k_g mit zunehmender relativer Luftfeuchte ist.

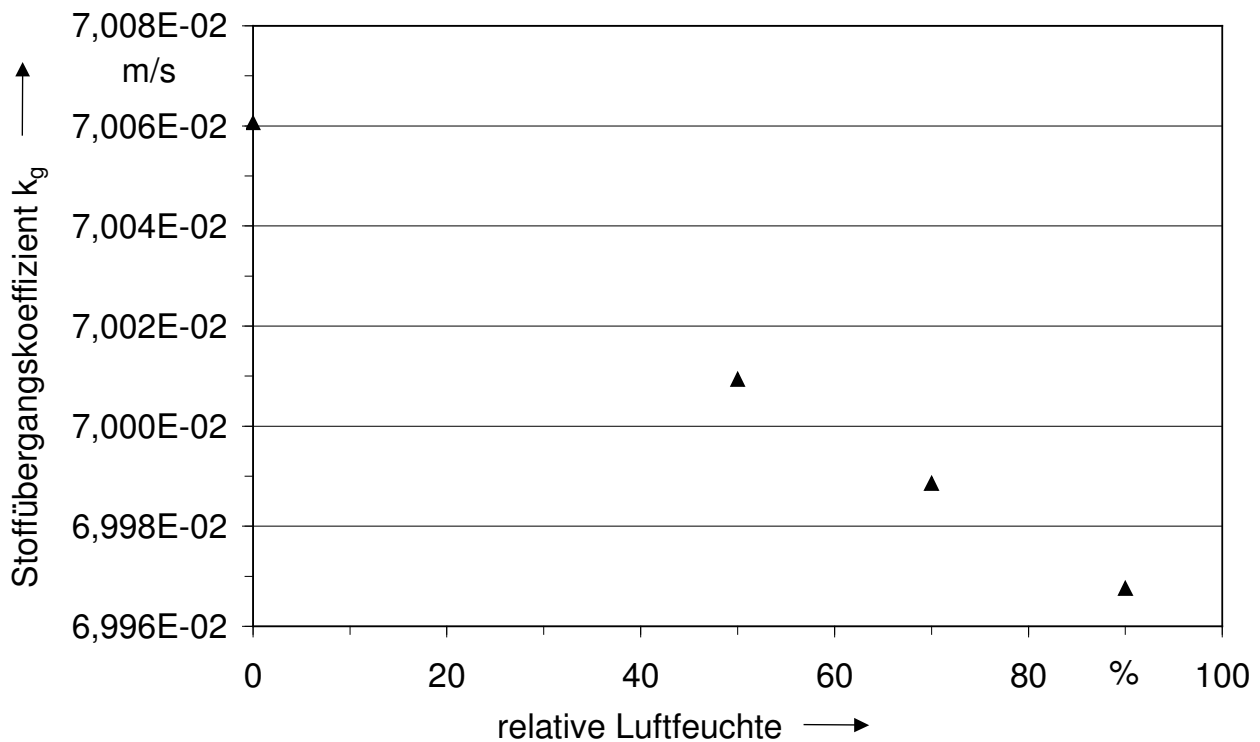


Abb. 6.12: Berechnete Stoffübergangskoeffizienten k_g für n-Butan bei 23 °C und variierender Luftfeuchte

Der Vergleich der berechneten Werte von k_g mit denen der experimentell ermittelten Werte k' zeigt jedoch, dass die berechneten Werte deutlich höher sind und die Abnahme der Stoffübergangskoeffizienten mit zunehmender relativer Feuchte nicht zufriedenstellend beschreiben. Als Beispiel zeigt Abb. 6.13 die berechneten und die experimentell ermittelten Werte in Abhängigkeit von der relativen Feuchte bei 23 °C. Als Ursache hierfür wird angenommen, dass durch die Konditionierung der Aktivkohleschüttung vor Versuchbeginn mit Luft der entsprechenden Temperatur und relativen Luftfeuchte (siehe Kap. 3.3) eine Vorbeladung der Aktivkohle mit Wasserdampf stattfindet. Diese wirkt sich bei n-Butan als organischer Komponente derart aus, dass die Annahme einer mittleren Anfangsbeladung von Null nicht gerechtfertigt ist.

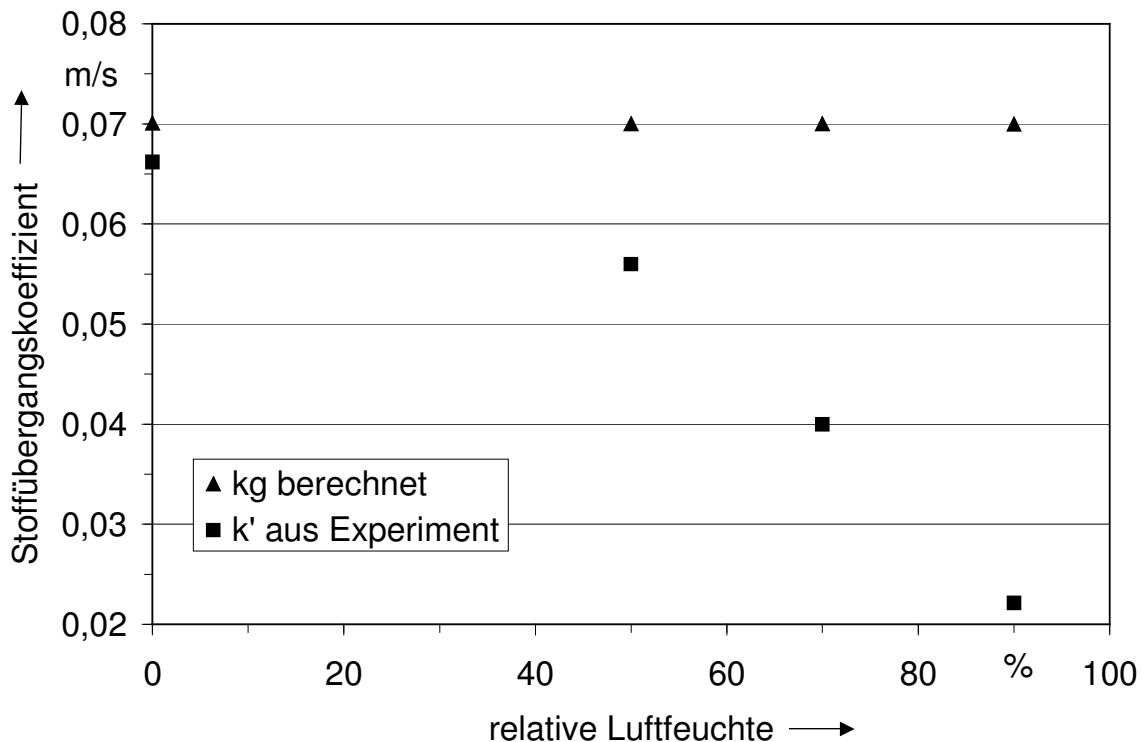


Abb. 6.13: Vergleich von berechneten und experimentell ermittelten Stoffübergangskoeffizienten für n-Butan bei 23 °C und variierender Luftfeuchte

6.2 Experimentelle Ergebnisse zur Adsorptionskinetik von Toluol

Der pauschale Stoffübergangskoeffizient wird für das Adsorptionssystem Toluol/Wasserdampf analog zu der in Kap. 6.1 beschriebenen Vorgehensweise in Abhängigkeit vom Beladungsgrad mit Hilfe der Versuchsdaten ermittelt. Die Werte von β_c bei gleicher Temperatur und relativer Luftfeuchte streuen auch bei diesem Adsorptionssystem erheblich. Es ist jedoch erneut kein Zusammenhang zwischen Streuung der Werte von $\beta_c(X_{grad})$ und dem Eingangsvolumenanteil festzustellen und deshalb wird zur mathematischen Beschreibung der Abhängigkeit $\beta_c = f(X_{grad})$ bei definierten Umgebungsbedingungen wie zuvor bei n-Butan die gesamte Werteschar $\beta_c(X_{grad})$ verwendet.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit von $\beta_c(X_{grad})$ von der relativen Luftfeuchte werden erneut die Wertescharen bei konstanter Temperatur aufgetragen. In Abb. 6.14 sind beispielhaft die Werte bei 15 °C aufgetragen. Anders als bei n-Butan ist bei Toluol bei relativen Luftfeuchten von 70 und 90 % kein erkennbarer Unterschied in

den Verläufen festzustellen. Der Unterschied der Werte von $\beta_C(X_{grad})$ bei 50% zu denen bei 70 % und 90 % relativer Luftfeuchte ist weniger stark ausgeprägt. Die Auftragung der Wertescharen $\beta_C(X_{grad})$ bei gleicher relativer Luftfeuchte und variierender Temperatur lässt dagegen keinen Temperatureinfluss erkennen.

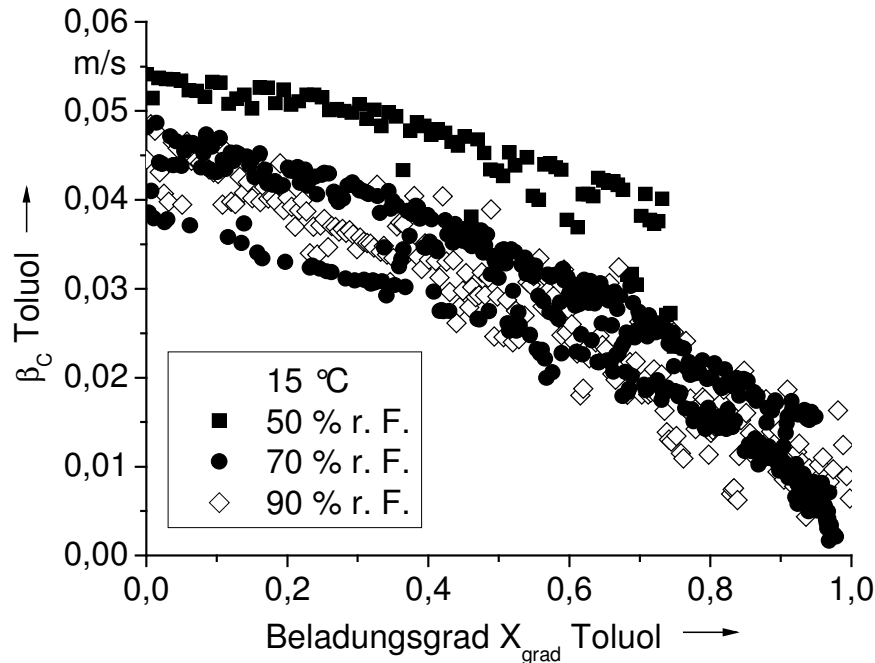


Abb. 6.14: Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten β_C von Toluol vom Beladungsgrad X_{grad} und der relativen Luftfeuchte bei 15 °C

6.2.1 Mathematische Beschreibung

Die mathematische Beschreibung von $\beta_C(X_{grad})$ von Toluol bei den verschiedenen Umgebungsbedingungen ist mit der Funktionsgleichung nach Gl. 2.3-31 erneut erfolgreich. Zur Anpassung der Gl. 2.3-31 an die aus den Versuchen bestimmten Werte wird wiederum die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. In Abb. 6.15 sind die auf diese Weise bestimmten Funktionen $\beta_C = f(X_{grad})$ bei 33 °C dargestellt. Auf eine Gesamtdarstellung der Funktionen bei allen Temperaturen und relativen Luftfeuchten wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet, da die Kurven zu eng beieinander liegen. Die Darstellungen der Funktionen $\beta_C = f(X_{grad})$ bei 15 °C und 23 °C sind dem Anhang G zu entnehmen. Aus Abb. 6.15 ist zu erkennen, dass tendenziell die Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten vom Beladungsgrad bei relativen Feuchten von 0 % und 50 % sowie 70 % und 90 %

übereinstimmen. Das wird durch die Ergebnisse bei 15 °C und 23 °C prinzipiell bestätigt.

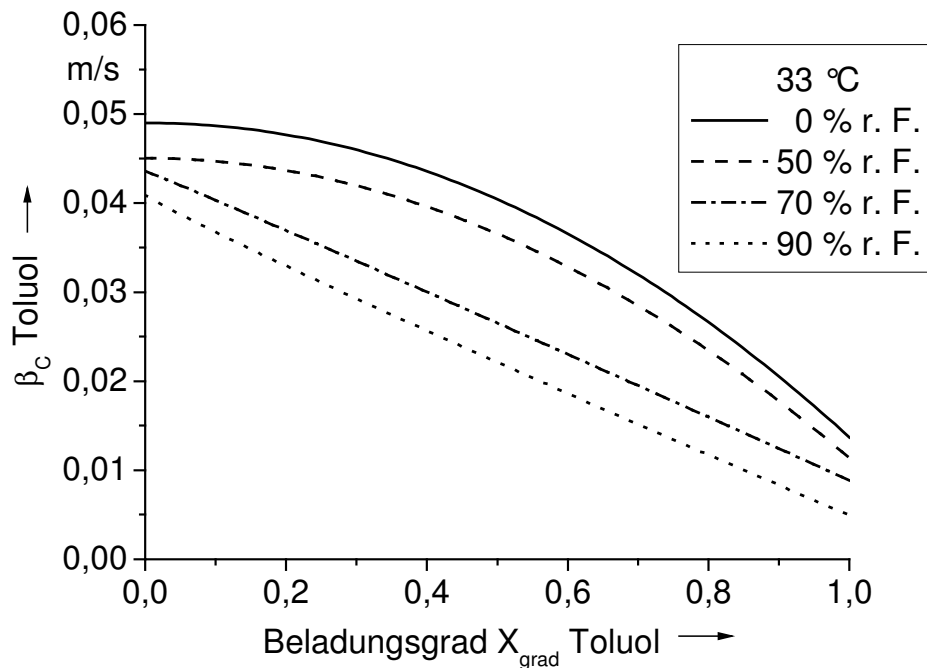


Abb. 6.15: Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten β_C von Toluol vom Beladungsgrad X_{grad} und der relativen Luftfeuchte bei 33 °C

In den Abbn. 6.16 bis 6.18 sind die für Toluol ermittelten Werte von k' , b' und b'' aus Gl. 2.3-31 in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte und Temperatur aufgetragen. Die Werte von k' , siehe Abb. 6.16, weichen, anders als bei n-Butan, insgesamt nur gering voneinander ab. Bei 33 °C sinken sie bei steigender relativer Luftfeuchte ganz leicht, bei Temperaturen von 15 °C und 23 °C ist diesbezüglich jedoch kein einheitliches Verhalten festzustellen. Es liegt kein deutlicher Einfluss von Temperatur und Feuchte auf k' vor. Die in Abb. 6.17 dargestellten Parameter b' zeigen ebenso wenig Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen. Nur die in Abb. 6.18 gezeigten Werte von b'' zeigen mit zunehmender absoluter Feuchte eine quasi-lineare Abnahme. Ein Einfluss der Temperatur auf b'' ist dagegen auch nicht festzustellen.

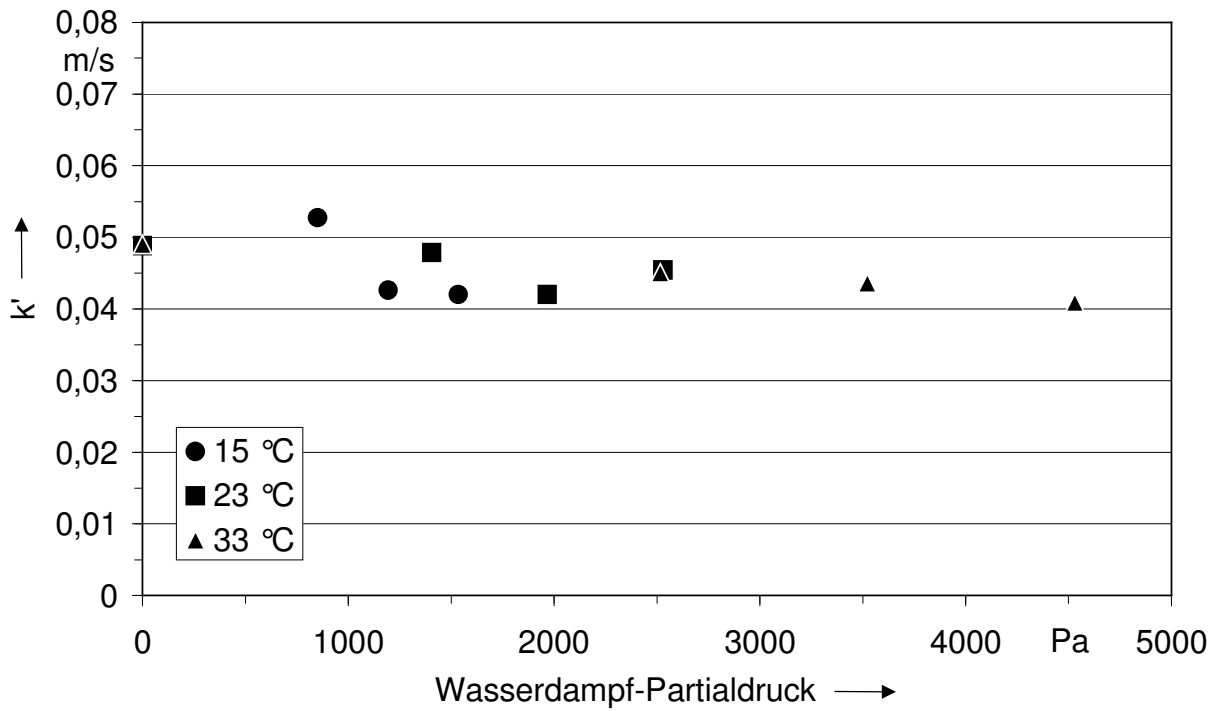


Abb. 6.16: Parameter k' in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte und der Temperatur bei der Adsorption von Toluol/ Wasserdampf

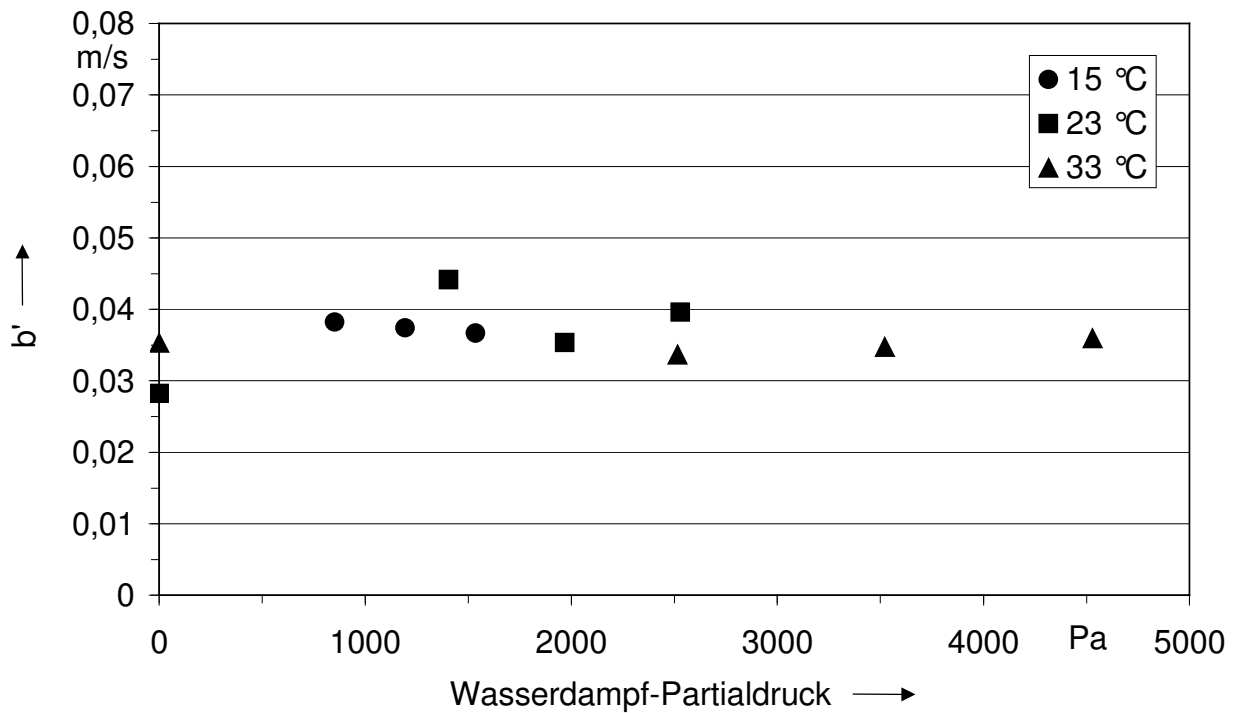


Abb. 6.17: Parameter b' in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte und der Temperatur bei der Adsorption von Toluol/ Wasserdampf

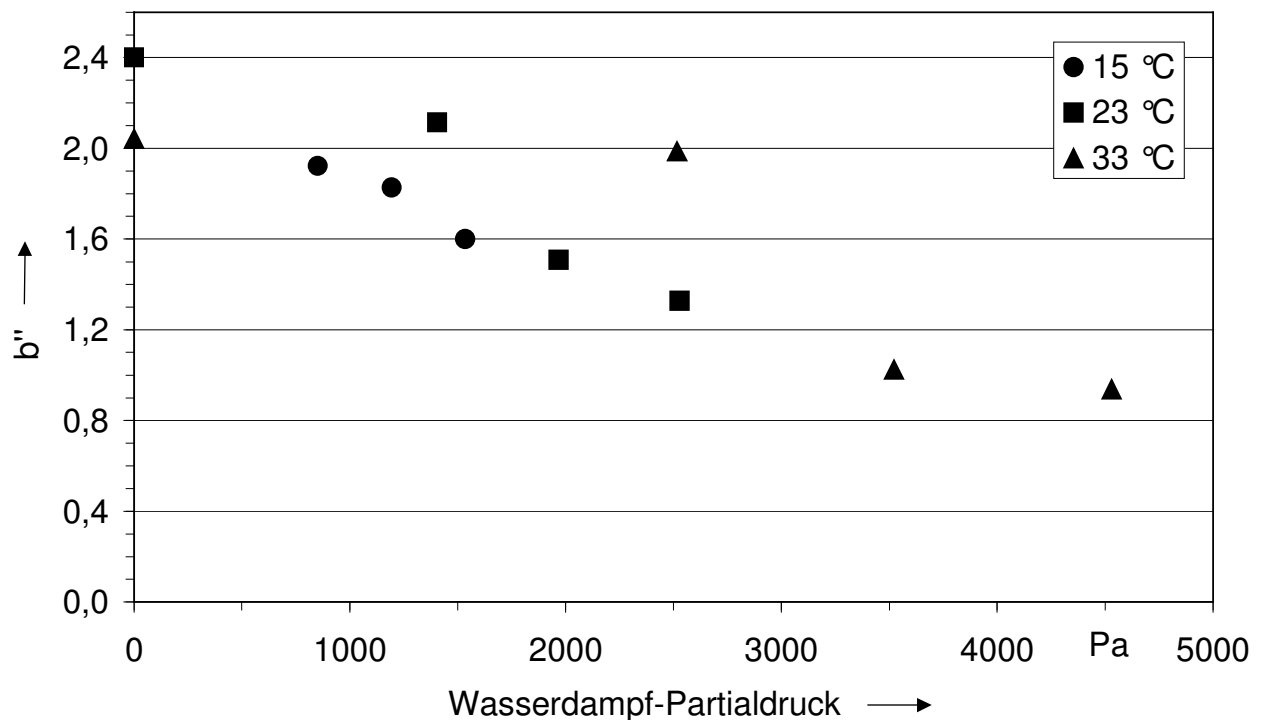


Abb. 6.18: Parameter b'' in Abhängigkeit von der absoluten Feuchte und der Temperatur bei der Adsorption von Toluol/ Wasserdampf

6.2.2 Deutung und Validierung der Ergebnisse

Die Deutung und Validierung der Ergebnisse für Toluol erfolgt wie für n-Butan in Kap. 6.1.1. Zunächst werden die absolute Höhe der aus den Versuchsergebnissen ermittelten Werte des Stoffübergangskoeffizienten k' sowie der Temperatureinfluss überprüft. Dies geschieht erneut anhand des Adsorptionssystems aus trockener Luft und organischer Komponente. Die k' -Werte werden unter der Annahme, dass die mittlere Anfangsbeladung ungefähr Null beträgt, mit Stoffübergangskoeffizienten k_g verglichen, die mit den in Kap. 2.3.1 beschriebenen Ansätzen nach den Gl. 2.3-9 bis 2.3-22 berechnet werden. Die Berechnungen der binären Diffusionskoeffizienten und der kinematischen Viskosität des Gemisches aus Toluol und Luft erfolgen auch gemäß der Gl. 2.3-3 sowie nach Lucas und Luckas 1997. Weiterhin wird der erhöhte Wert der Porosität für die verwendete Schütttschicht verwendet. In Abb. 6.19 werden die berechneten Werte k_g den aus den Versuchen ermittelten Werten von k' jeweils bei 23 °C und 33 °C gegenübergestellt. Erneut sind die Ansätze, die den Stoffübergang an Einzelpartikeln beschreiben, mit EK und die für den Stoffübergang an Schütttschichten mit S gekennzeichnet. Auch für Toluol als Adsorptiv können die aus

Experimenten gewonnenen Stoffübergangskoeffizienten mit empirischen Ansätzen nachvollzogen werden. Dabei sind Ansätze zur Beschreibung des Stofftransportes am Einzelkorn sowie an Schüttungen, bei entsprechender Berücksichtigung der Porosität, gleichermaßen geeignet. Erneut weichen die mit den Gln. 2.3-9 bis 2.3-13 berechneten Werte von k_g deutlich von den experimentell ermittelten k' ab. Auch bei den Versuchen mit Toluol liegen die Peclet-Zahlen Pe' bei Werten um 20 und sind damit wesentlich kleiner als 500 bis 1000, dem von Gnielinski 1978 als gesichert angegebenen Anwendungsbereich des Ansatzes.

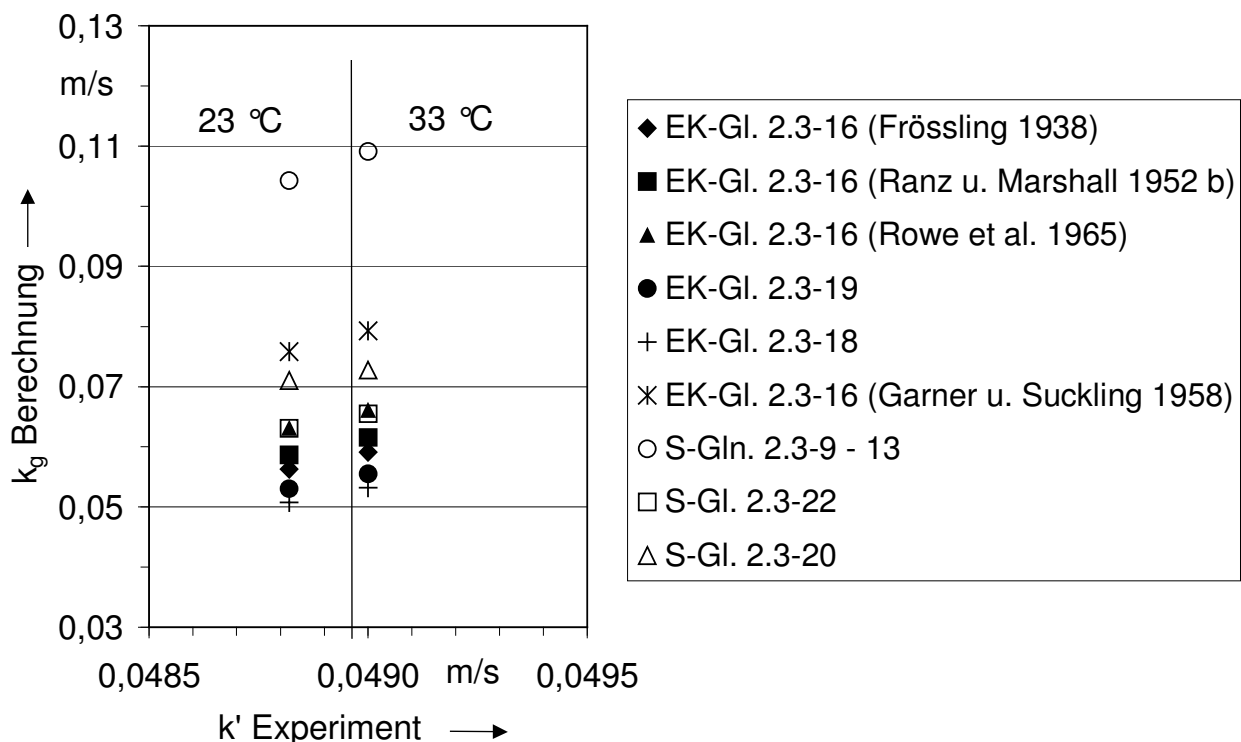


Abb. 6.19: Vergleich der Parameter k' mit berechneten Stoffübergangskoeffizienten k_g für Toluol in trockener Luft

Die geringe Anstieg der aus den Experimenten bestimmten Stoffübergangskoeffizienten mit der Temperatur wird ebenfalls durch die berechneten Werte theoretisch nachvollziehbar, siehe Abb. 6.19. Wie bereits für n-Butan dargestellt, wird die Temperatur über die kinematische Viskosität und den Diffusionskoeffizienten berücksichtigt. Die Erhöhung der Temperatur wirkt sich über die Steigerung der dynamischen Viskosität des Gemisches und der binären Diffusionskoeffizienten auf die Schmidt- und die Reynolds-Zahlen aus und führt insgesamt zu dem geringen Anstieg des Stoffübergangskoeffizienten.

Zur theoretischen Absicherung des aus den Versuchen für Toluol ermittelten Einflusses der relativen Feuchte auf die Werte von k' wird wie zuvor bei n-Butan

vorgegangen. Es wird vorausgesetzt, dass bei Versuchsbeginn die mittlere Beladung gleich Null ist und damit die k' -Werte mit berechneten Werten von k_g verglichen werden können. Die Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten erfolgt mit dem Ansatz von Dwivedi und Upadhyay 1977 mit der Gl. 2.3-22, die der kinematischen Viskosität des Gemisches aus Luft, Toluol und Wasserdampf gemäß Lucas und Luckas 1997 und die des effektiven Diffusionskoeffizienten von Toluol in feuchter Luft mit den Gln. 2.3-3 und 2.3-5 bis 2.3-8. In Abb. 6.20 werden die mit den Ansätzen nach Wilke 1950, Burghardt und Krupiczka 1975 und Kato et al. 1981 berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten von Toluol bei 23 °C und variierender Luftfeuchte dargestellt. Die Ergebnisse der drei Ansätze sind erneut quasi gleich. Auch bei Toluol hat der Anstieg der relativen Feuchte nur äußerst geringfügig sinkende Werte der effektiven Diffusionskoeffizienten von Toluol im Gemisch zur Folge.

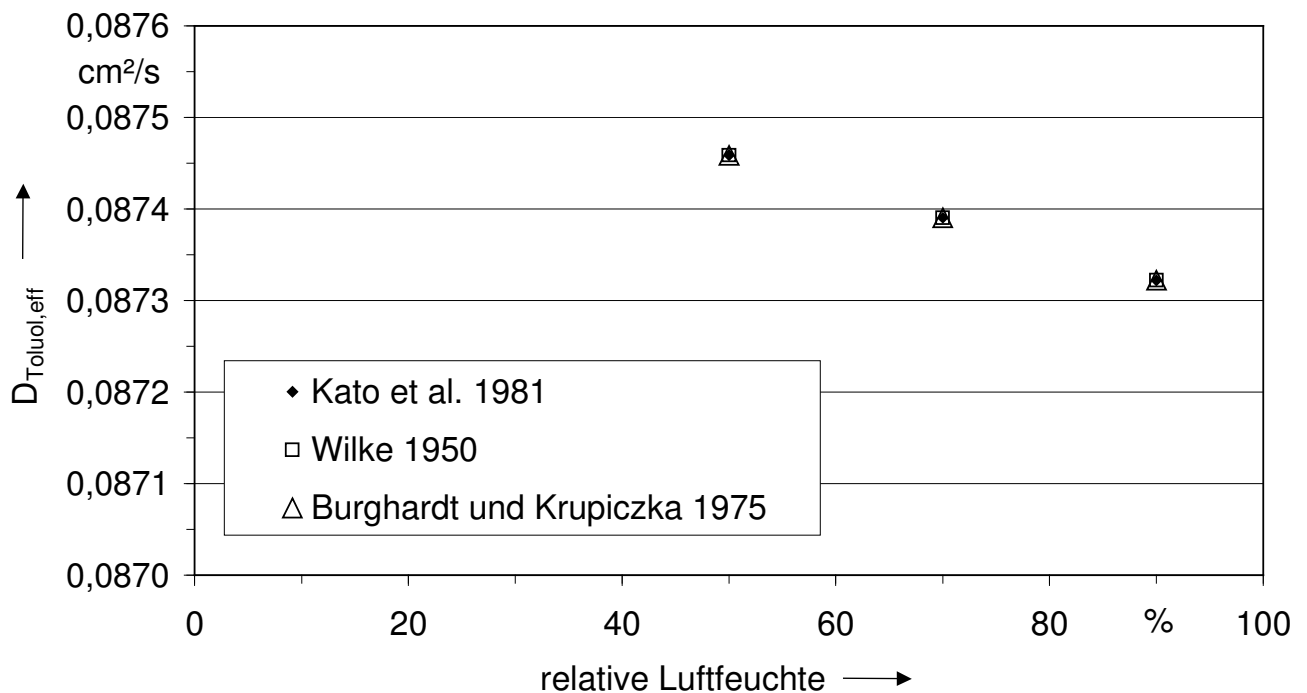


Abb. 6.20: Berechnete effektive Diffusionskoeffizienten von Toluol bei 23 °C und variierender Luftfeuchte

Auch bei Toluol führt die Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten k_g mit Gl. 2.3-22 und den berechneten Werten der kinematischen Viskosität des Gemisches und der effektiven Diffusionskoeffizienten zu geringfügig sinkenden k_g -Werten bei ansteigender relativer Luftfeuchte. Abb. 6.21 zeigt die berechneten Werte des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte bei 23 °C. Bei Toluol werden jedoch, anders als bei n-Butan, die experimentell ermittelten k' -Werte in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte besser durch die berechneten k_g -Werte

beschrieben, siehe Abb. 6.22. Darin werden experimentell ermittelte k' -Werte und berechnete k_g -Werte in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte bei 23 °C dargestellt. Aufgrund des geringeren Einflusses von Wasserdampf auf die Toluol-Adsorption scheint die Annahme einer mittleren Beladung von ungefähr Null zu Beginn der Experimente für Toluol gerechtfertigt zu sein.

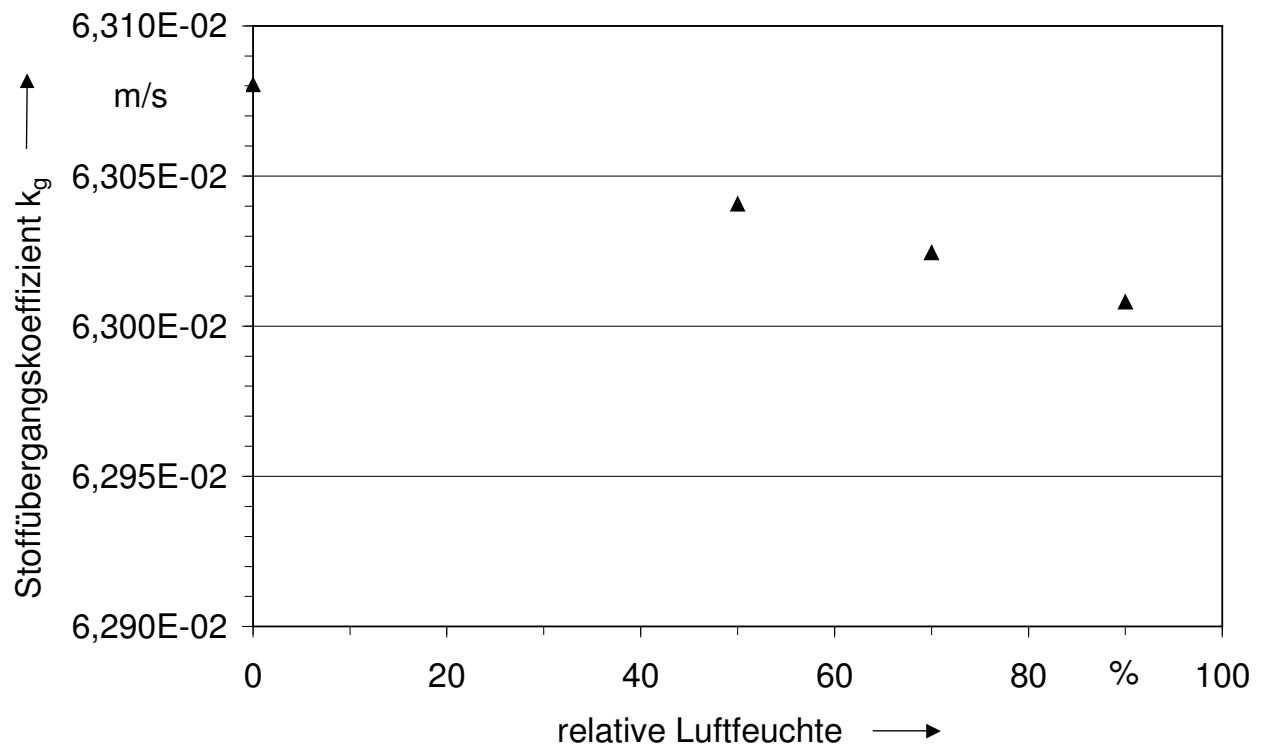


Abb. 6.21: Berechnete Stoffübergangskoeffizienten k_g für Toluol bei 23 °C und variierender Luftfeuchte

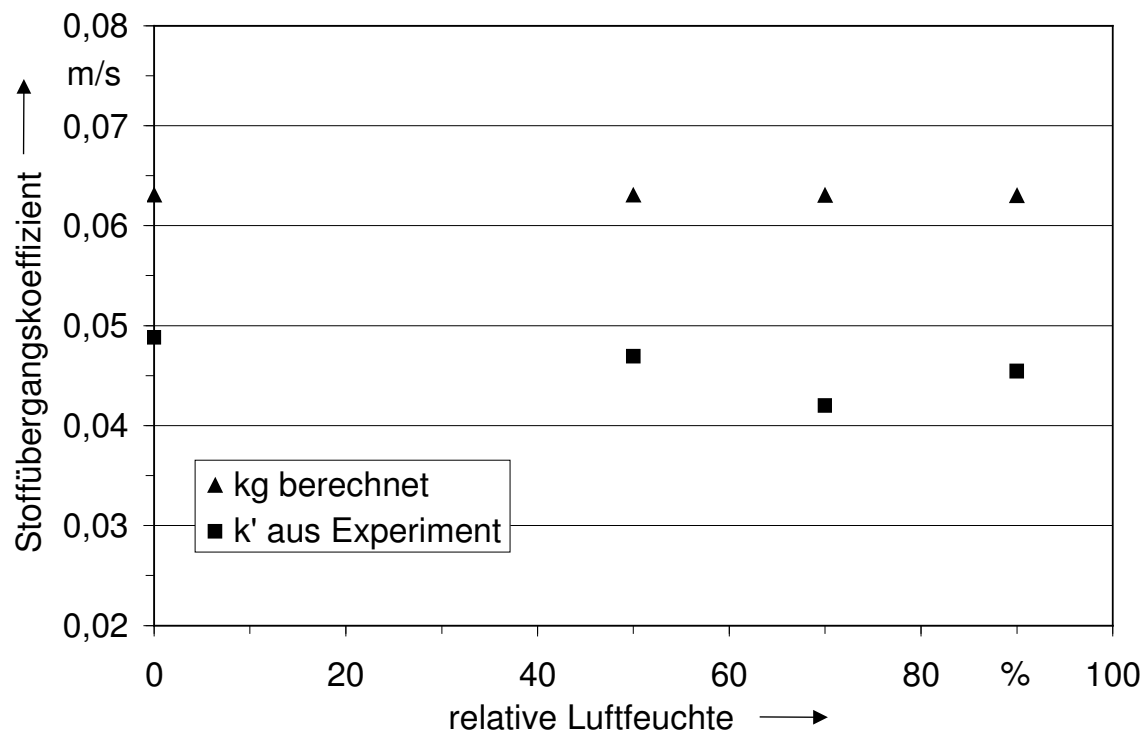


Abb. 6.22: Vergleich von berechneten und experimentell ermittelten Stoffübergangskoeffizienten für Toluol bei 23 °C und variierender Luftfeuchte

7 Modellierung

Zur mathematischen Beschreibung des Stofftransportes und Berechnung der Durchbruchkurve der organischen Komponente i durch den Festbettadsorber werden ausgehend von einem Volumenelement zwei Massenbilanzen erstellt. Der eine Bilanzraum umfasst die Gasphase, der andere die sogenannte feste Phase, das Adsorbens einschließlich des Adsorbats der Komponente i . Diese Vorgehensweise ist üblich und als Vorlesungsstoff etabliert. In Abb. 7.1 ist ein Volumenelement des Adsorberquerschnittes mit den zwei voneinander getrennten Bilanzräumen skizziert.

Die maßgeblichen vereinfachenden Annahmen bei der Modellierung sind, dass es sich um eine Pfropfenströmung handelt und keine axiale Dispersion auftritt.

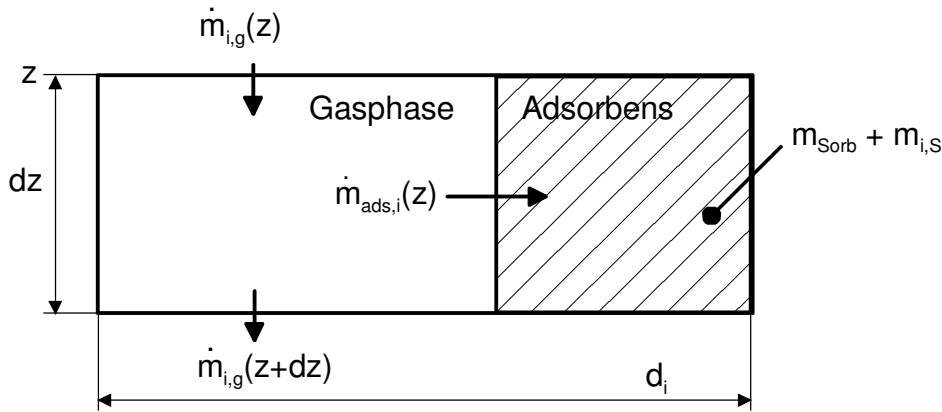


Abb. 7.1: Skizze eines Bilanzelementes

Die Massenbilanz für die organische Komponente in der Gasphase lautet:

$$\frac{\partial m_{i,g}(z,t)}{\partial t} = \dot{m}_{i,g}(z,t) - \dot{m}_{i,g}(z+dz,t) - \dot{m}_{ads,i}(z,t). \quad (7-1)$$

Darin sind $m_{i,g}$ die Masse der organischen Komponente in der Gasphase des betrachteten Volumenelementes, $\dot{m}_{i,g}$ der entsprechende Massenstrom und $\dot{m}_{ads,i}$ der Massenstrom der Komponente i , der adsorbiert wird. Ort und Zeit werden durch z und t beschrieben. Die Masse der organischen Komponente in dem betrachteten Gasvolumen ergibt sich zu

$$m_{i,g}(z,t) = \frac{\pi \cdot d_i^2}{4} \cdot dz \cdot \varepsilon \cdot \frac{p_i(z,t) \cdot M_i}{R \cdot T}. \quad (7-2)$$

Der in das Volumenelement eintretende Massenstrom der Komponente i entspricht

$$\dot{m}_{i,g}(z,t) = \frac{\pi \cdot d_i^2}{4} \cdot u \cdot \frac{p_i(z,t) \cdot M_i}{R \cdot T} \quad (7-3)$$

mit der Anströmgeschwindigkeit der Schüttung u .

Der aus dem Volumenelement heraustretende Massenstrom $\dot{m}_{i,g}(z+dz,t)$ wird mit einem Tayloransatz zu

$$\dot{m}_{i,g}(z+dz,t) = \dot{m}_{i,g}(z,t) + \frac{\partial \dot{m}_{i,g}}{\partial z} \cdot dz. \quad (7-4)$$

Der adsorbierende Massenstrom der organischen Komponente $\dot{m}_{ads,i}(z,t)$ wird mit Hilfe des Grenzschnittmodells ermittelt:

$$\dot{m}_{ads,i}(z,t) = \frac{\pi \cdot d_i^2}{4} \cdot dz \cdot (1 - \varepsilon) \cdot a_v \cdot \beta_c \cdot \frac{[p_i(z,t) - \bar{p}_i^*(z,t)] \cdot M_i}{R \cdot T}. \quad (7-5)$$

Darin sind a_v die spezifische äußere Oberfläche des Adsorbens und \bar{p}_i^* der Partialdruck der Komponente i, der zu der mittleren Beladung des Adsorbens im Volumenelement im Gleichgewicht steht.

Das Einsetzen der Gln. 7-2 bis 7-5 in Gl. 7-1 führt zu

$$\frac{\partial p_i(z,t)}{\partial t} + \frac{u}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial p_i(z,t)}{\partial z} = \frac{(1 - \varepsilon) \cdot a_v \cdot \beta_c}{\varepsilon} \cdot [p_i(z,t) - \bar{p}_i^*(z,t)]. \quad (7-6)$$

Die Massenbilanz für die organische Komponente in der festen Phase lautet

$$\frac{\partial m_{i,s}(z,t)}{\partial t} = \dot{m}_{ads,i}(z,t). \quad (7-7)$$

Dabei ist $m_{i,s}$ die Masse der auf der Aktivkohle adsorbierten Komponente i, die sich durch

$$m_{i,s}(z,t) = \bar{X}(z,t) \cdot m_{sorb} = \bar{X}(z,t) \cdot \frac{\pi \cdot d_i^2}{4} \cdot dz \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \quad (7-8)$$

ausdrücken lässt. Darin ist ρ_s die scheinbare Dichte des Adsorbens.

Mit den Gln. 7-5 und 7-8 ergibt sich aus Gl. 7-7

$$\frac{\partial \bar{X}(z,t)}{\partial t} = \frac{a_v \cdot \beta_c}{\rho_s} \cdot \frac{M_i}{R \cdot T} \cdot [p_i(z,t) - \bar{p}_i^*(z,t)]. \quad (7-9)$$

Der Zusammenhang zwischen der Beladung \bar{X} und dem dazu im Gleichgewicht stehenden Partialdruck \bar{p}_i^* ist durch die Adsorptionsisotherme gegeben.

Mit Hilfe des Charakteristikenverfahrens, das beispielsweise von Smith 1970 ausführlich dargestellt wird, werden partielle Differentialgleichungen in gewöhnliche Differentialgleichungen längs von sogenannten Charakteristiken überführt. Die Anwendung des Verfahrens auf Gleichungssysteme, die den Stoff- und Wärmetransport in Adsorbentien beschreiben, wird u. a. von Ripperger 1982 und Konrad 1993 detailliert dargestellt. Mit dem Charakteristikenverfahren werden die Gln. 7-6 und 7-9 überführt in

$$\left. \frac{dp_i(z,t)}{dt} \right|_{C1} = \frac{-(1 - \varepsilon) \cdot a_v \cdot \beta_c}{\varepsilon} \cdot [p_i(z,t) - \bar{p}_i^*(z,t)] \quad (7-10)$$

und

$$\left. \frac{d\bar{X}(z,t)}{dt} \right|_{C2} = \frac{a_v \cdot \beta_c}{\rho_s} \cdot \frac{M_i}{R \cdot T} \cdot [p_i(z,t) - \bar{p}_i^*(z,t)] \quad (7-11)$$

entlang der Charakteristiken C1 und C2, die quasi Richtungen in der z,t-Ebene darstellen. Die charakteristische Kurve C1 wird abgeleitet aus

$$\frac{dz}{dt} = \frac{u}{\varepsilon} \quad (7-12)$$

und C2 aus

$$dz = 0. \quad (7-13)$$

Die Gln. 7-10 und 7-12 beschreiben die Änderung von p_i in einem Volumenelement, das sich mit der Geschwindigkeit in der Schüttung durch die Adsorptionsschicht bewegt. Gl. 7-13 dagegen verdeutlicht, dass sich die feste Phase in einem Volumenelement nur mit der Zeit verändert.

Die Lösung der Gln. 7-10 und 7-11 ist mit einem rechteckigen Gitter möglich. In diesem Fall ist die Stützstellenweite der Ortschritte und der Zeitschritte durch die Geschwindigkeit in der Schüttung gekoppelt, siehe Gl. 7-12. Bei den Gegebenheiten des vorliegenden Adsorptionssystems ist jedoch auch die vollständige Entkopplung von Orts- und Zeitschritten durch die Verwendung eines trapezförmigen Stützpunktgitters ohne Qualitätseinbuße anwendbar.

Die Modellparameter β_c , ε und die Isothermengleichungen wurden in den vorangegangenen Kapiteln besprochen.

Die Anfangsbedingungen für einfache Durchbruchversuche sind bei

$$t = 0 \text{ und } 0 \leq z \leq H:$$

$$\bar{X}(z,0) = \bar{X}_0(z) = 0 \text{ und}$$

$$p_i(z,0) = p_{i,0}(z) = 0.$$

Es wird von einem unbeladenen Adsorbens ausgegangen, das mit Luft in Kontakt steht, die nicht mit der organischen Komponente beladen ist.

Die Randbedingung für

$$t > 0 \text{ und } z = 0 \text{ ist}$$

$$p_i(0,t) = p_{i,\text{Ein}}(t) = \text{konst.}$$

Mit Hilfe der Gln. 7-10 und 7-11 sowie den Modellparametern und den Anfangs- und Randbedingungen wurde in Fortran ein Programm entwickelt, das Durchbruchskurven von n-Butan und Toluol durch dünne Adsorberschichten gut zu beschreiben vermag. Ausgehend von den Anfangs- und Randbedingungen wird gemäß Gl. 7-10 die Veränderung des Partialdruckes p_i über die Adsorberhöhe zum Zeitpunkt t berechnet. Damit wird die daraus resultierende Veränderung der Beladung \bar{X} für das nächste Zeitintervall berechnet. Mit Hilfe der Adsorptionsisothermen wird der zu \bar{X} im Gleichgewicht stehende Partialdruck \bar{p}_i^* ebenfalls für das nächste Zeitintervall bestimmt. Mit den Werten von \bar{X} und \bar{p}_i^* wird die Schleife zur Berechnung von p_i fortgesetzt.

In Abb. 7.2 wird die berechnete Durchbruchskurve von n-Butan einem in einem Versuch ermittelten Durchbruch gegenübergestellt. Die Versuchsparameter waren ein Eingangsvolumenanteil von 20 ppm, eine Temperatur von 23 °C und 50 % relative Luftfeuchte. Abb. 7.3 zeigt die Ergebnisse für einen Versuch mit Toluol mit einem Eingangsvolumenanteil von ebenfalls 20 ppm bei einer Temperatur von 33 °C und 50 % relativer Luftfeuchte in derselben Darstellungsart.

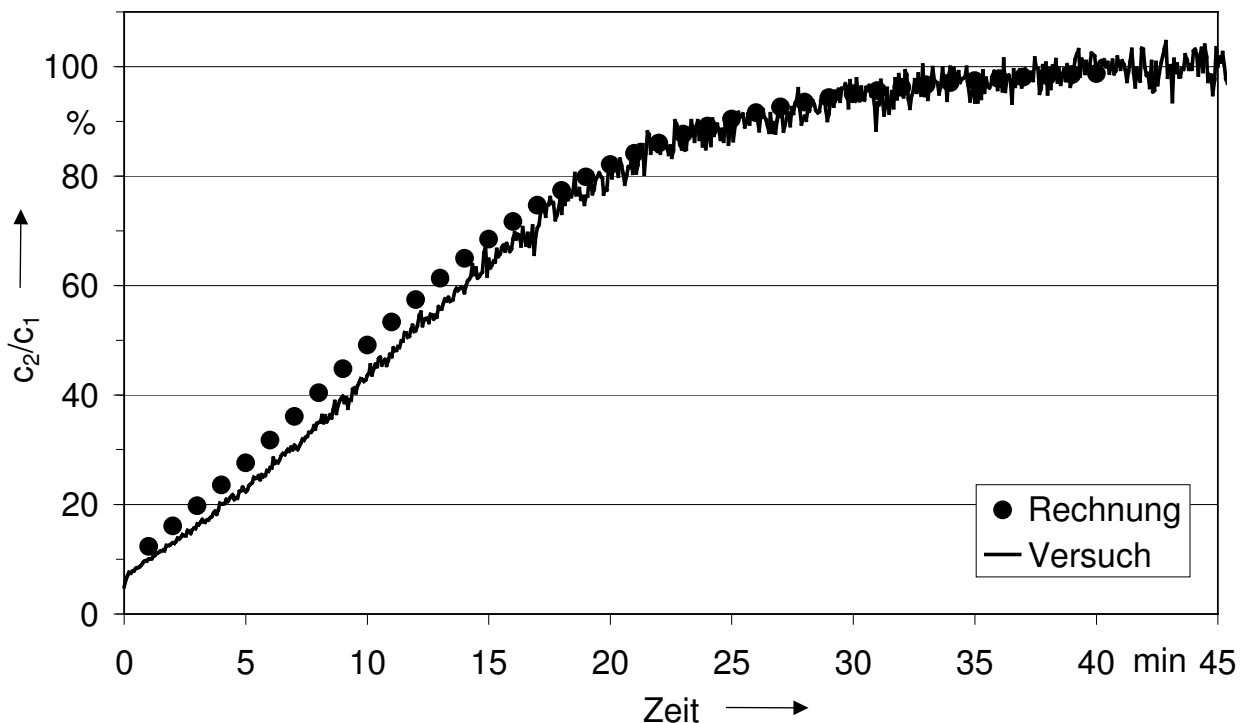


Abb. 7.2: Vergleich von berechneter und experimentell ermittelter Durchbruchskurve von n-Butan (Eingangsvolumenanteil 20 ppm, 23 °C, 50 % r. F.)

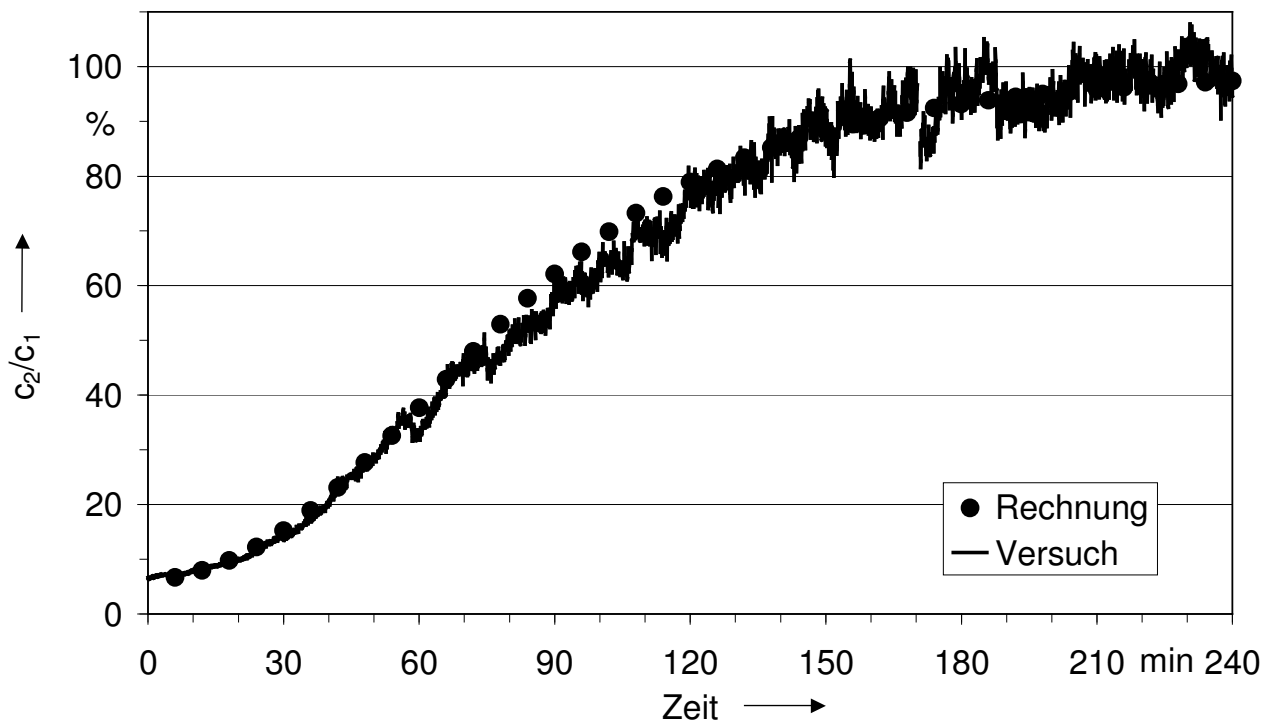


Abb. 7.3: Vergleich von berechneter und experimentell ermittelter Durchbruchskurve von Toluol (Eingangsvolumenanteil 20 ppm, 33 °C, 50 % r. F.)

8 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit war die Untersuchung der dynamischen Adsorptionsprozesse, die an Kfz-Innenraumfiltern ablaufen. Die Besonderheiten und Parameter der Adsorption an derartigen Dünnschichtfiltern mit einer minimalen Anzahl an Aktivkohlelagen wurden detailliert dargestellt. Die Untersuchungen erfolgten mit den organischen Adsorptiven n-Butan und Toluol, die jeweils mit Luft unterschiedlicher relativer Feuchte ein binäres Gemisch bildeten. Die beiden Hauptfragestellungen betrafen das Adsorptionsgleichgewicht und die Kinetik des Prozesses.

Die Grundlage der Untersuchung bildeten umfangreiche Versuchsreihen. In einem Filterprüfstand wurde der Adsorptionsprozess in Kfz-Innenraumfiltern möglichst exakt nachgebildet. Mit der Festbettmethode wurden Durchbruchskurven durch die Aktivkohle-Schüttung von einem Millimeter Höhe aufgenommen. Als Parameter wurden die Eingangskonzentration der organischen Adsorptive, die relative Luftfeuchte und die Temperatur variiert. Untersucht wurden Eingangsvolumenanteile von Toluol und n-Butan zwischen 2 und 80 ppm, Temperaturen zwischen 15 und 33 °C und relative Luftfeuchten zwischen 50 und 90 %. Darüber hinaus wurden Durchbruchversuche mit den organischen Adsorptiven in trockener Luft sowie mit Wasserdampf als Einzeladsorptiv durchgeführt.

Zum Adsorptionsgleichgewicht wurden mit Hilfe der Versuchsergebnisse Isothermenwerte von Toluol und n-Butan von jeweils elf verschiedenen Isothermen ermittelt. Bei der Einkomponenten-Adsorption von Wasserdampf wurden Werte bei vier verschiedenen Temperaturen gewonnen. Es wurden aus der Literatur für die entsprechenden Stoffsysteme geeignete Isothermengleichungen und –modelle ausgewählt und die Isothermenwerte damit korreliert.

Bei der reinen Wasserdampf-Adsorption wurde im untersuchten Temperaturintervall von 15 °C bis 33 °C unter den gegebenen Versuchsbedingungen kein signifikanter Einfluss der Temperatur auf die Adsorption festgestellt. Die ermittelten Isothermenwerte wurden mit den Isothermengleichungen nach Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakhov, Dubinin-Serpinsky und Talu-Meunier korreliert. Die beste Anpassung wurde mit der Dubinin-Radushkevich-Gleichung erzielt.

Die Isothermenwerte von n-Butan und Toluol wurden mit den Isothermengleichungen nach Langmuir bzw. Markham-Benton sowie Dubinin-Radushkevich und Dubinin-Astakhov korreliert. Die Korrelationen war mit allen Isothermengleichungen erfolgreich.

Die Übertragung von durch Korrelation ermittelten Isothermengleichungen auf andere Zustände hinsichtlich Temperatur und relativer Luftfeuchte in den betrachteten Parameter-Intervallen wurde zum einen anhand von Isothermen nach Langmuir bzw. Markham-Benton, zum anderen mit Isothermen, die auf der Potentialtheorie beruhen, durchgeführt.

Die Übertragung von Langmuir-Isothermengleichungen auf andere Temperaturen ist bei der Einzelkomponentenadsorption sowohl von n-Butan als auch von Toluol durch bloße Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Langmuirkonstante mit zufriedenstellendem Ergebnis durchführbar. Die Übertragbarkeit der Markham-Benton-Isothermengleichungen auf andere Temperaturen und relative Luftfeuchten wurde überprüft, obgleich die Voraussetzungen aus dem Isothermenmodell nach idealen Eigenschaften der adsorbierten Phase im betrachteten System nicht erfüllt wurden. Wie erwartet beschreiben die auf andere Temperaturen oder relative Luftfeuchten übertragenen Markham-Benton-Isothermengleichungen der binären Adsorption von n-Butan oder Toluol in feuchter Luft die Veränderungen der Adsorptionskapazität generell nicht zufriedenstellend.

Zur Übertragung der Dubinin-Radushkevich- bzw. der Dubinin-Astakhov-Isothermen von n-Butan sowie Toluol auf andere Zustände wurde ein Konzept erweitert, das in der Literatur für eine andere organische Komponente beschrieben wurde. Es besteht darin, Einzelisothermengleichungen, die auf der Potentialtheorie beruhen, durch die Veränderung der einzelnen Isothermen-Parameter auf andere Zustände zu übertragen. Bei trockener Luft und Luft mit einer relativen Luftfeuchte von 50 % war die Übertragung auf andere Temperaturen sowohl für n-Butan als auch für Toluol zufriedenstellend. Bei höheren Luftfeuchten wurde die Qualität der Übertragung insbesondere bei n-Butan durch den zunehmenden Einfluss des Wasserdampfes eingeschränkt. Zur Übertragung der Isothermen auf andere relative Luftfeuchten wurde der Einfluss der relativen Luftfeuchte auf den Isothermen-Parameter, der das maximale spezifische Volumen beschreibt, analysiert. Für die Adsorption für n-Butan und Toluol wurden jeweils empirische Gleichungen ermittelt, die die Veränderung dieses Parameters in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte beschreiben. Die Übertragung der Dubinin-Radushkevich- bzw. der Dubinin-Astakhov-Gleichung auf andere relative Luftfeuchten war durch die Veränderung des jeweiligen Parameters gemäß der empirischen Gleichungen zufriedenstellend realisierbar. Die Ergebnisse wurden bestätigt anhand von experimentellen Daten, die an einer zweiten Aktivkohle ermittelt worden waren.

Für die Adsorptionssysteme der organischen Komponenten Toluol und n-Butan in feuchter Luft an Aktivkohle wurde das Adsorptionsgleichgewicht in einem für die Kfz-

Innenraumfiltration relevanten Parameterfeld eingehend untersucht. Es wurden Methoden ermittelt, mit denen das Adsorptionsgleichgewicht ausgehend von einer bekannten Isothermengleichung bei einem anderen Zustand abschätzbar wird.

Die Grundlage für die Untersuchungen zur Adsorptionskinetik bildeten ebenfalls die experimentell ermittelten Durchbruchskurven. Mit dem erweiterten Grenzschichtmodell wurde bei den verschiedenen Versuchsbedingungen sowohl für n-Butan als auch für Toluol die jeweilige Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten von der Beladung des Adsorbens ermittelt und mit einem aus der Literatur bekannten Ansatz korreliert. Die ermittelten Stoffübergangskoeffizienten wurden mit zahlreichen Ansätzen aus der Literatur validiert. In diesem Rahmen wurde in Analogie zur Beschreibung der Randgängigkeit von Schütttschichten ein Ansatz zur Beschreibung der Porosität in Abhängigkeit von der Schütttschichthöhe erarbeitet.

Sowohl bei der Darstellung der Ergebnisse zum Adsorptionsgleichgewicht als auch bei denen zur Adsorptionskinetik wurden die Unterschiede zwischen den Adsorptiven n-Butan und Toluol herausgearbeitet und detailliert beschrieben. Mit den ermittelten Parametern zum Adsorptionsgleichgewicht und zur Adsorptionskinetik wurde der Adsorptionsprozess mathematisch beschrieben und die Durchbruchskurven durch dünne Schüttungen von Aktivkohle erfolgreich berechnet.

Anhang A - Fortpflanzung von Messunsicherheiten nach Gottwald et al. 1997

Mittlere absolute Messunsicherheit eines Messergebnisses, das aus mehreren Messgrößen durch Summation oder Differenzbildung ermittelt wird:

$$F = a \cdot x + b \cdot y + c \cdot z + \text{ oder } F = a \cdot x - b \cdot y - c \cdot z -$$

F das aus mehreren Messgrößen berechnete Messergebnis

x, y, z Messgrößen

a, b, c Faktoren

$$\Delta \bar{F} = \sqrt{(a \cdot \Delta \bar{x})^2 + (b \cdot \Delta \bar{y})^2 + (c \cdot \Delta \bar{z})^2 +}$$

$\Delta \bar{F}$ mittlere absolute Messunsicherheit des Messergebnisses

$\Delta \bar{x}, \Delta \bar{y}, \Delta \bar{z}$ absolute Messunsicherheiten der Messgrößen

1. Mittlere relative Messunsicherheit eines Messergebnisses, das durch Multiplikation der Potenzen der Einflussgrößen gebildet wird:

$$F = x^{\pm a} \cdot y^{\pm b} \cdot z^{\pm c}$$

F das aus mehreren Messgrößen berechnete Messergebnis

x, y, z Messgrößen

a, b, c Exponenten

$$\frac{\Delta \bar{F}}{F} = \sqrt{\left(a \cdot \frac{\Delta \bar{x}}{x}\right)^2 + \left(b \cdot \frac{\Delta \bar{y}}{y}\right)^2 + \left(c \cdot \frac{\Delta \bar{z}}{z}\right)^2 + \dots}$$

$\frac{\Delta \bar{F}}{F}$ mittlere relative Messunsicherheit des Messergebnisses

$\frac{\Delta \bar{x}}{x}, \frac{\Delta \bar{y}}{y}, \frac{\Delta \bar{z}}{z}$ relative Messunsicherheiten der Messgrößen

Anhang B - Isothermenwerte n-Butan und korrelierte Isothermengleichungen

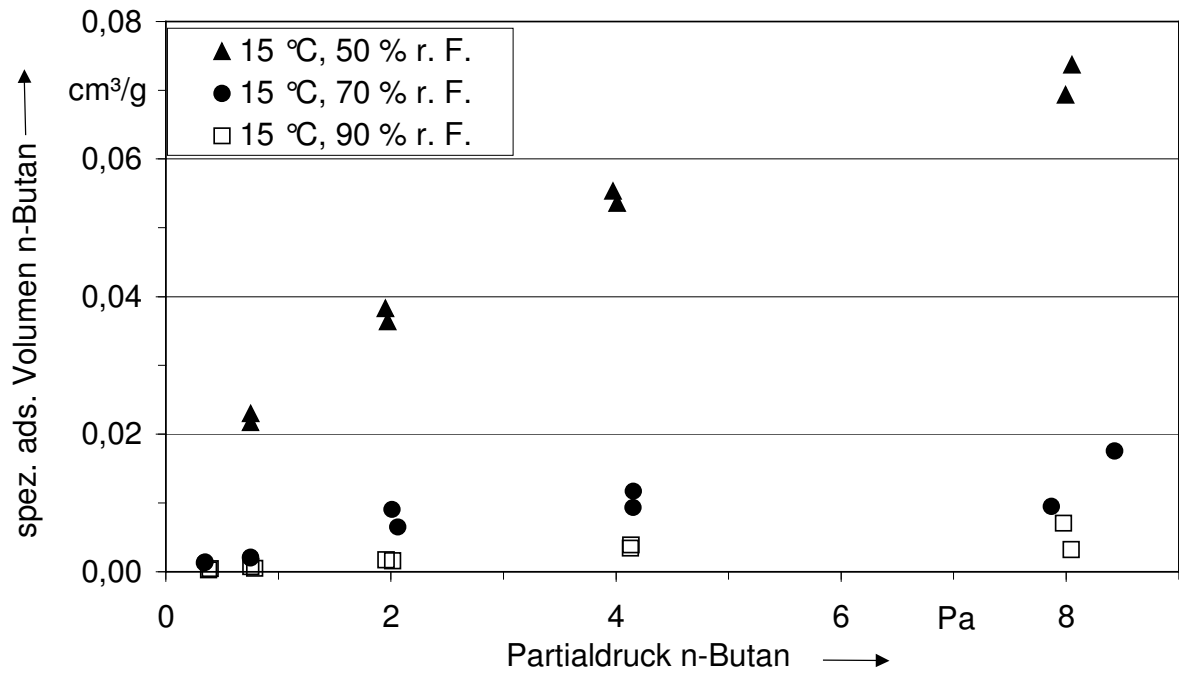


Abb. B.1: Isothermenwerte von n-Butan bei 15 °C und variierender relativer Luftfeuchte

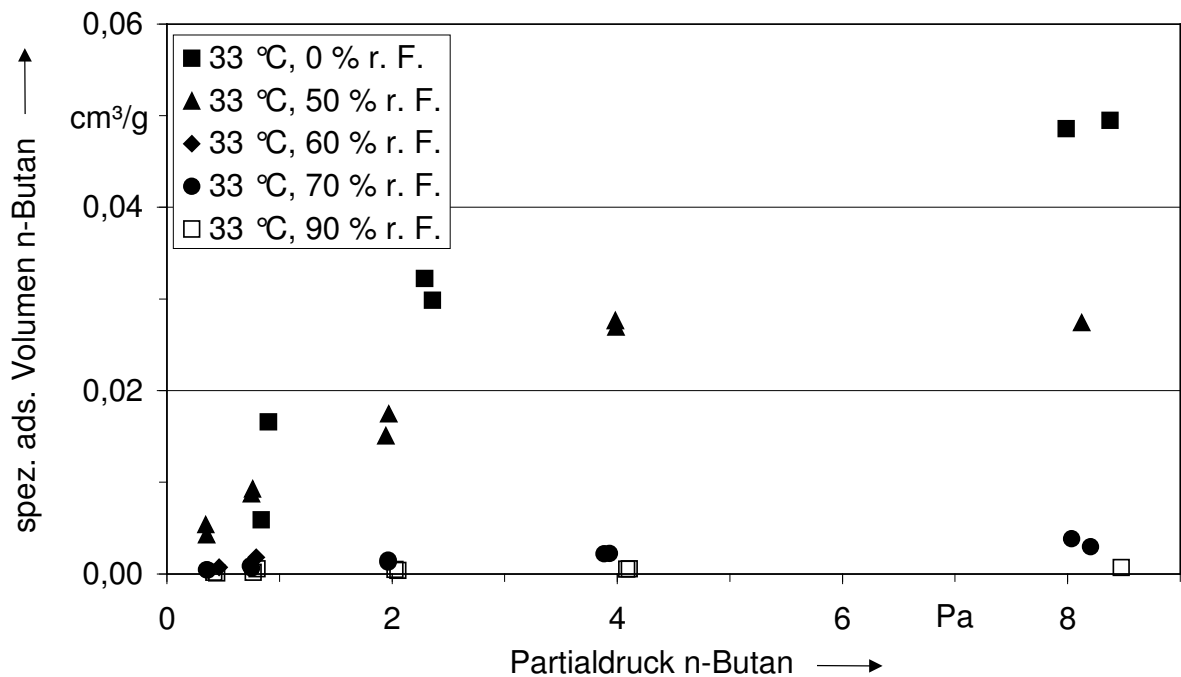


Abb. B.2: Isothermenwerte von n-Butan bei 33 °C und variierender relativer Luftfeuchte

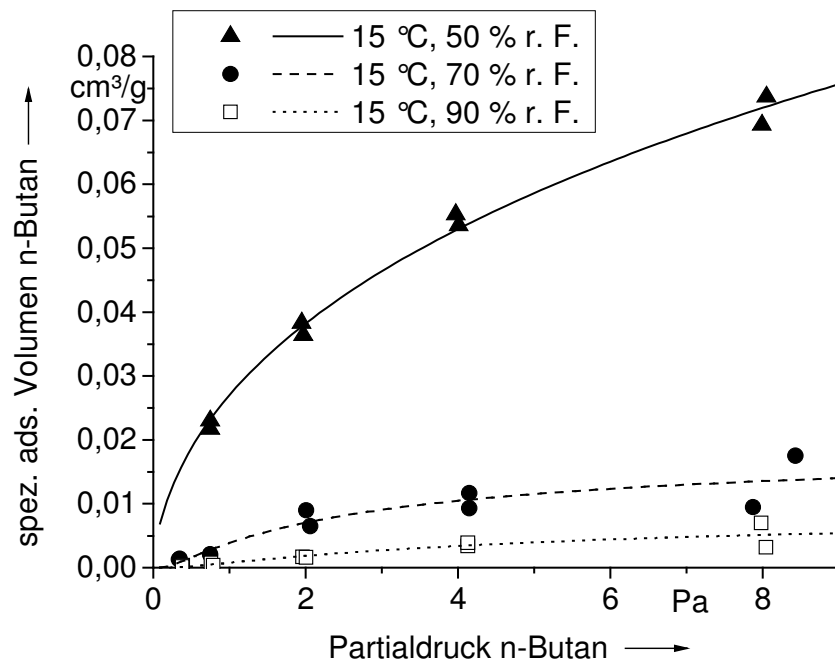


Abb. B.3: Isothermenwerte von n-Butan und korrelierte Isothermengleichungen nach Dubinin-Astakhov bei 15 °C

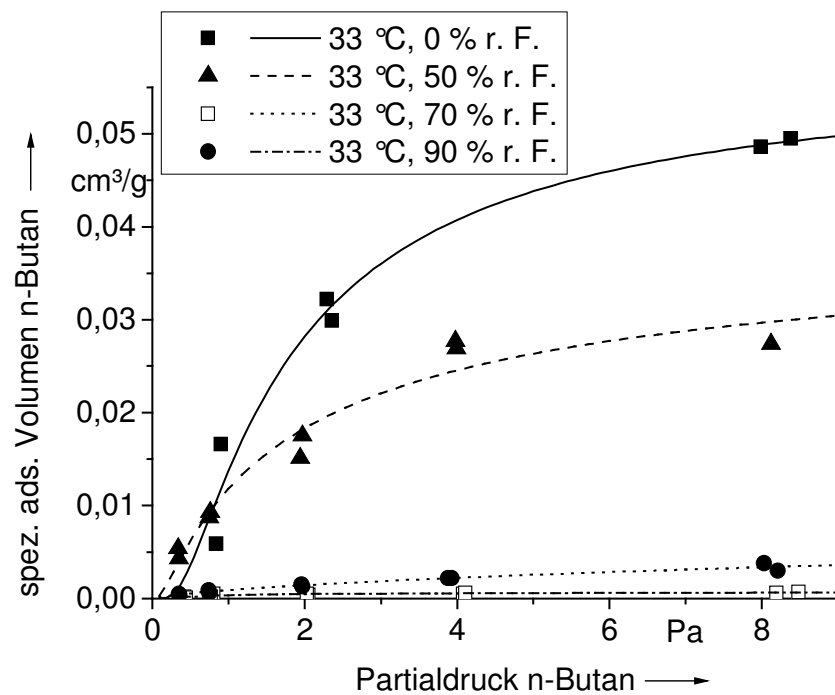


Abb. B.4: Isothermenwerte von n-Butan und korrelierte Isothermengleichungen nach Dubinin-Astakhov bei 33 °C

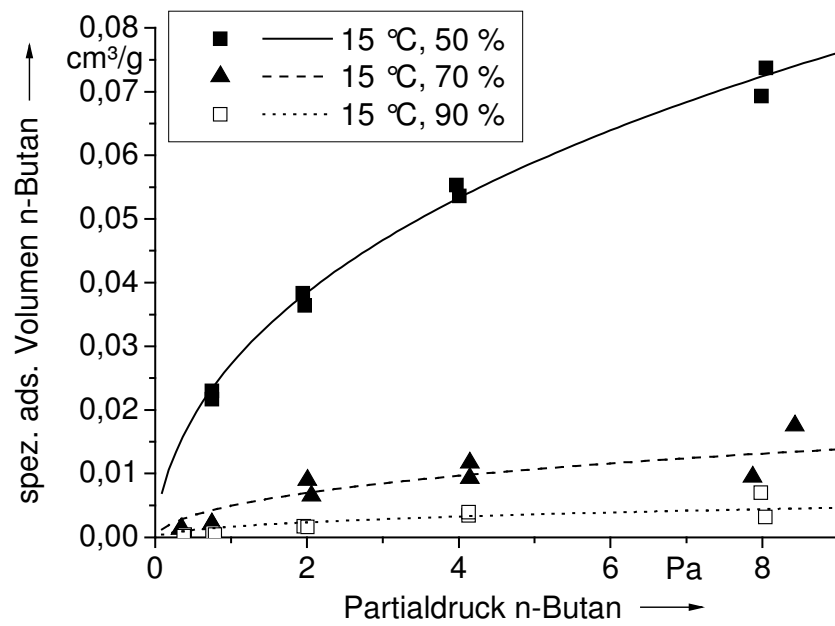


Abb. B.5: Isothermenwerte von n-Butan und korrelierte Isothermengleichungen nach Dubinin-Radushkevich bei 15 °C

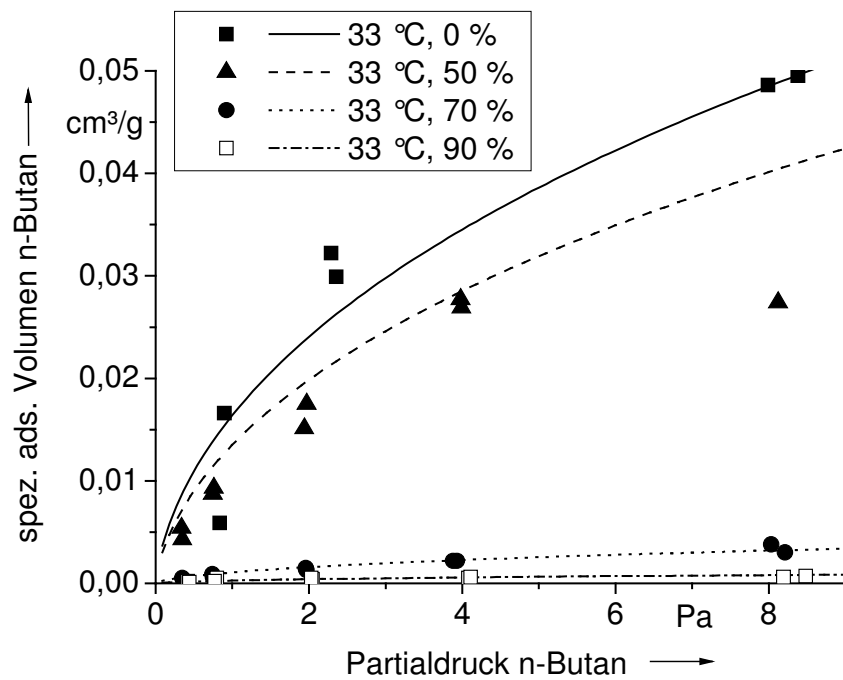


Abb. B.6: Isothermenwerte von n-Butan und korrelierte Isothermengleichungen nach Dubinin-Radushkevich bei 33 °C

Tab. B.1: Parameter der Dubinin-Radushkevich-(D-R)-Gleichung und der Dubinin-Astakhov-(D-A)-Gleichung von n-Butan durch Korrelation der jeweiligen Messwerte ermittelt

	T [°C]	φ [%]	$P1$ [cm ³ /g]	$P2$ [-]	$P3$ [-]	red. Chi ² [-]
D-A	15	50	0,612	0,14600	2,000	$3,0 \cdot 10^{-6}$
	15	70	0,020	0,08797	7,835	$5,5 \cdot 10^{-6}$
	15	90	0,010	0,09458	7,033	$1,1 \cdot 10^{-6}$
	23	0	0,900	0,15043	2,225	$3,0 \cdot 10^{-5}$
	23	50	0,194	0,10540	3,153	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	23	70	0,200	0,25709	1,366	$6,7 \cdot 10^{-8}$
	23	90	0,007	0,09794	5,121	$1,0 \cdot 10^{-7}$
	33	0	0,057	0,08118	12,556	$2,0 \cdot 10^{-5}$
	33	50	0,039	0,08083	8,041	$5,6 \cdot 10^{-6}$
	33	70	0,095	0,18209	1,839	$6,2 \cdot 10^{-8}$
	33	90	0,001	0,07645	9,744	$1,0 \cdot 10^{-8}$
D-R						
	15	50	0,615	0,14600	-	$3,6 \cdot 10^{-6}$
	15	70	0,112	0,14607	-	$6,4 \cdot 10^{-6}$
	15	90	0,037	0,14587	-	$1,5 \cdot 10^{-6}$
	23	0	0,615	0,14750	-	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	23	50	0,540	0,14750	-	$1,0 \cdot 10^{-5}$
	23	70	0,050	0,14750	-	$1,7 \cdot 10^{-7}$
	23	90	0,020	0,14750	-	$2,4 \cdot 10^{-7}$
	33	0	0,600	0,14985	-	$3,0 \cdot 10^{-5}$
	33	50	0,500	0,15007	-	$3,0 \cdot 10^{-5}$
	33	70	0,040	0,15009	-	$7,0 \cdot 10^{-8}$
	33	90	0,010	0,15000		$1,7 \cdot 10^{-8}$

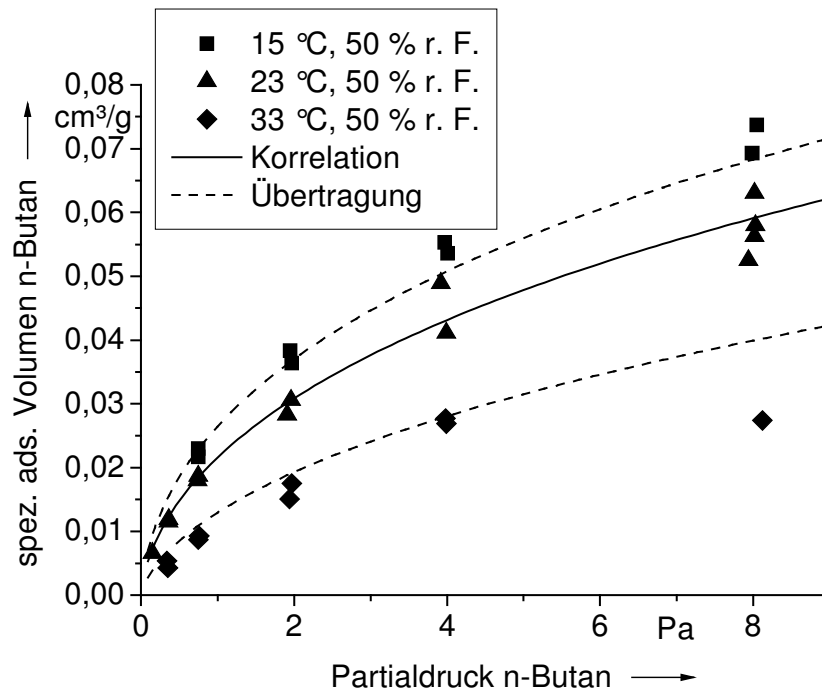
Anhang C - Übertragung der D-R-Gleichungen für n-Butan auf andere Temperaturen und relative Luftfeuchten

Abb. C.1: Übertragung der D-R-Gleichung von n-Butan bei 50 % relativer Luftfeuchte und 23 °C auf 15 °C und 33 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von P_2

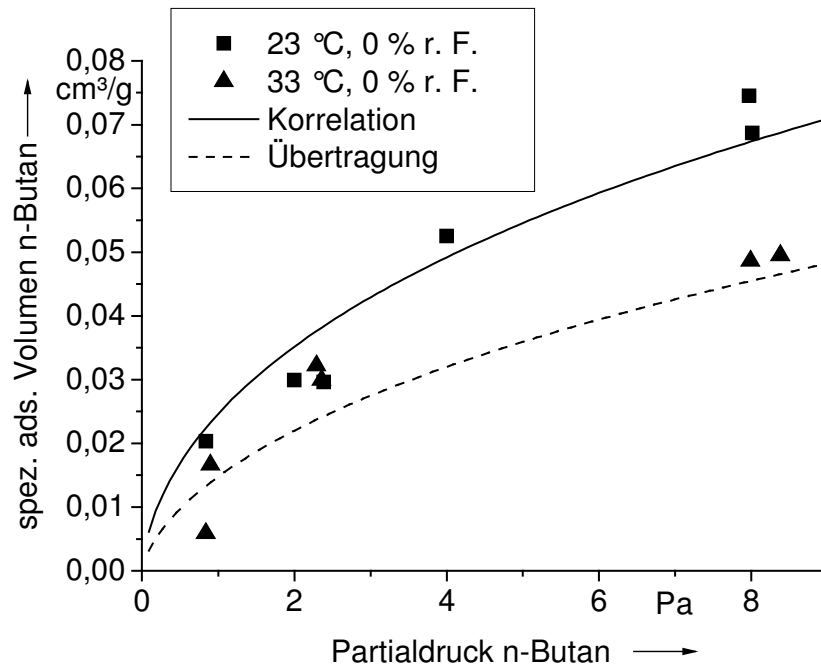


Abb. C.2: Übertragung der D-R-Gleichung von n-Butan in trockener Luft von 23 °C auf 33 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von P_2

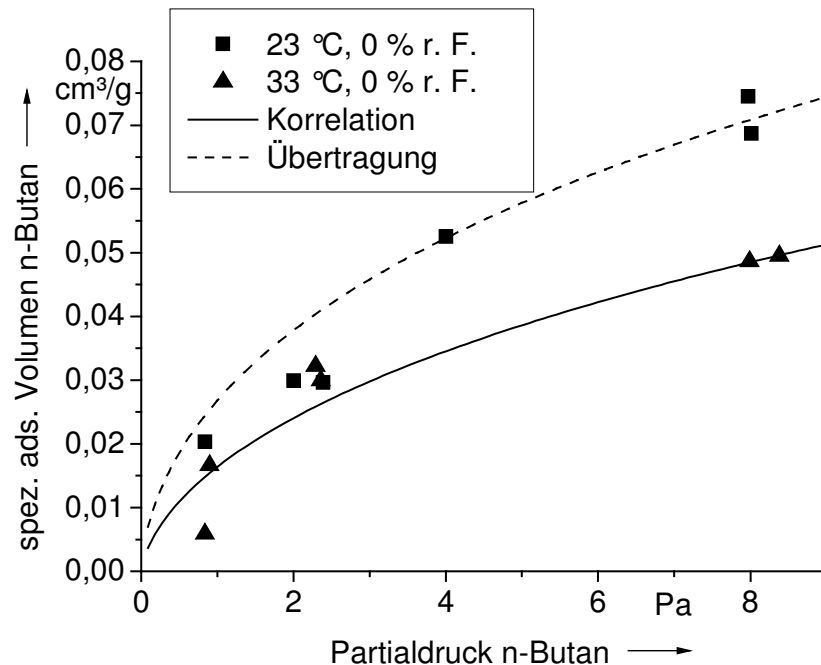


Abb. C.3: Übertragung der D-R-Gleichung von n-Butan in trockener Luft von 33 °C auf 23 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von P_2

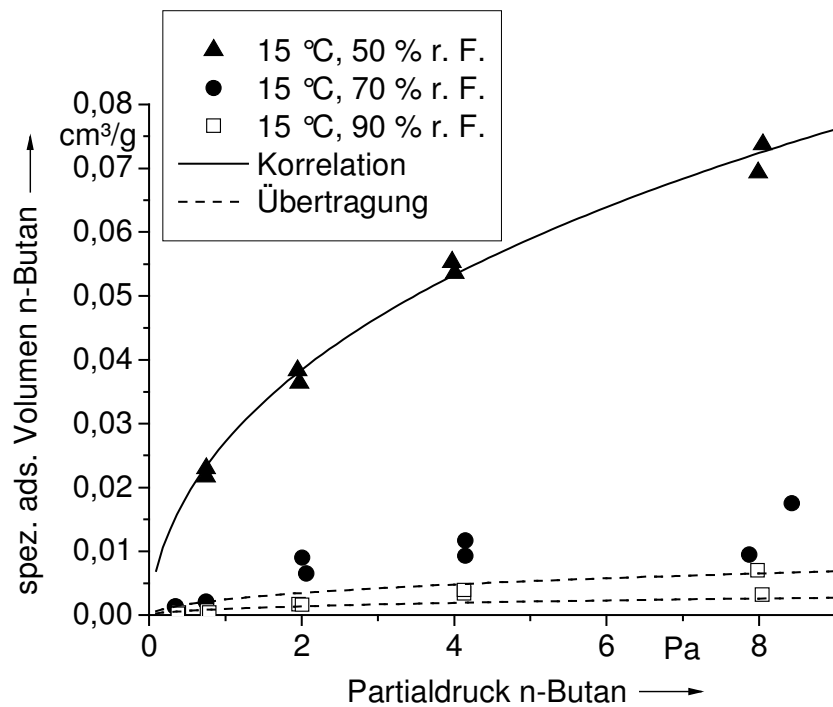


Abb. C.4: Übertragung der D-R-Gleichung von n-Butan bei 15 °C von 50 % relativer Luftfeuchte auf 70 % und 90 % durch Berücksichtigung der Feuchteabhängigkeit von P_1

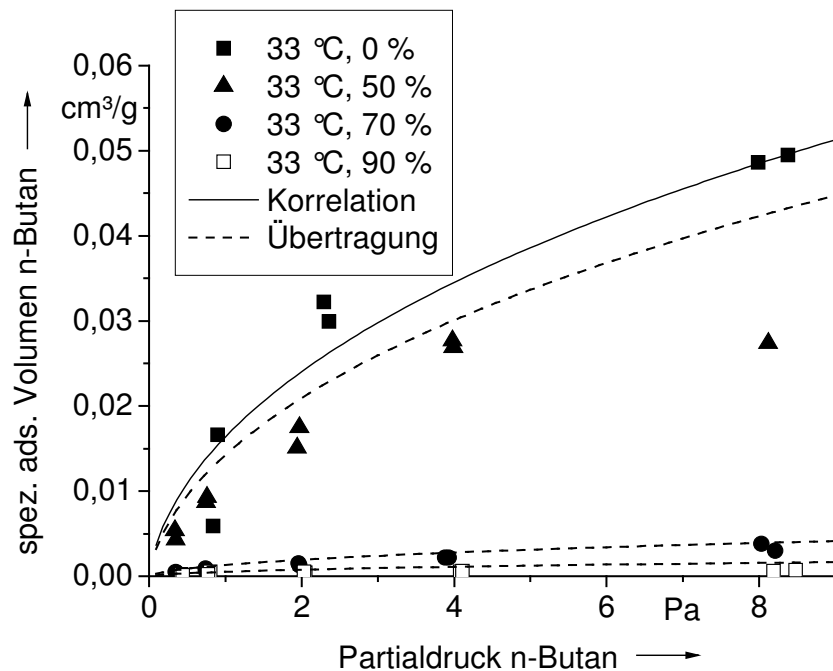


Abb. C.5: Übertragung der D-R-Gleichung von n-Butan bei 33 °C von 0 % relativer Luftfeuchte auf 70 % und 90 % durch Berücksichtigung der Feuchteabhängigkeit von P_1

Anhang D - Anwendung der Ergebnisse zum Adsorptionsgleichgewicht für n-Butan auf eine zweite Aktivkohle (AK2)

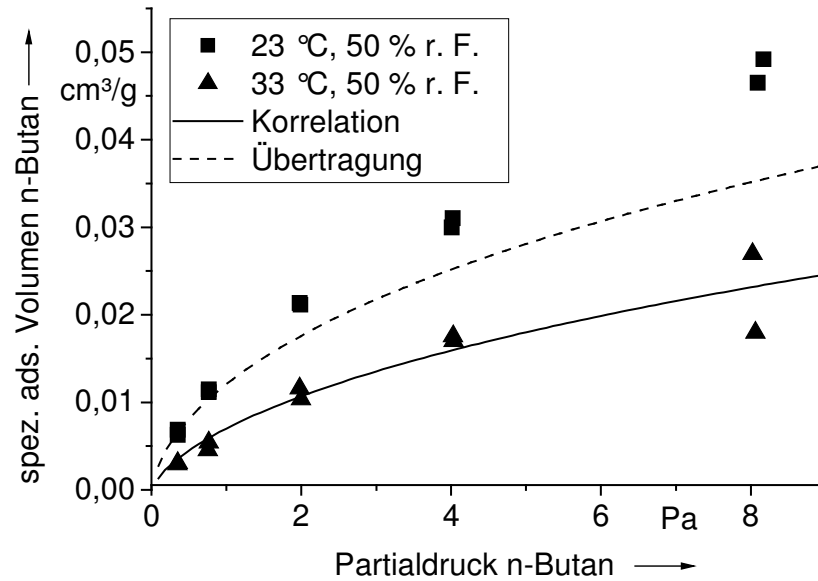


Abb. D.1: Übertragung der D-R-Gleichung von n-Butan an AK 2 bei 50 % relativer Luftfeuchte von 33 °C auf 23 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von P_2

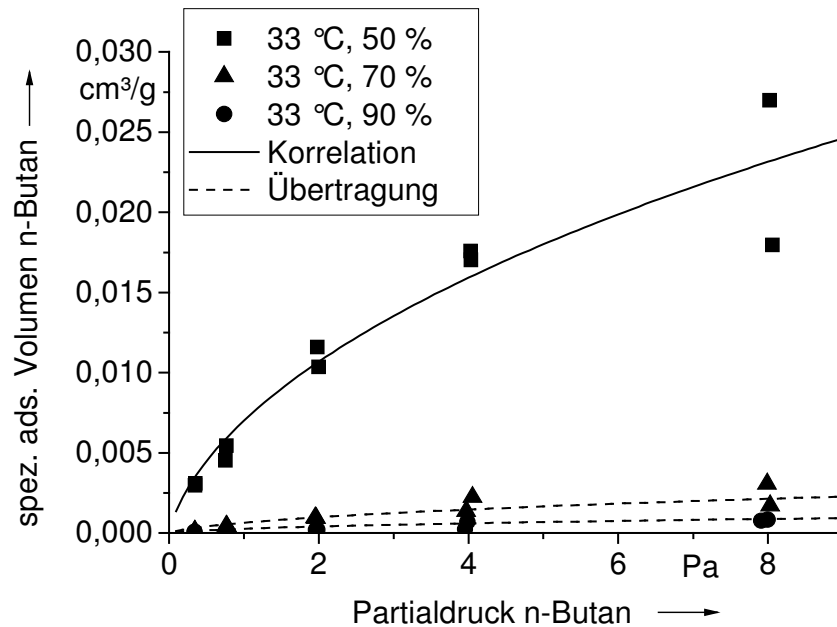


Abb. D.2: Übertragung der D-R-Gleichung von n-Butan an AK 2 bei 33 °C von 50 % relativer Luftfeuchte auf 70 % und 90 % durch Berücksichtigung der Feuchteabhängigkeit von P_1

Anhang E - Isothermenwerte Toluol und korrelierte Isothermengleichungen

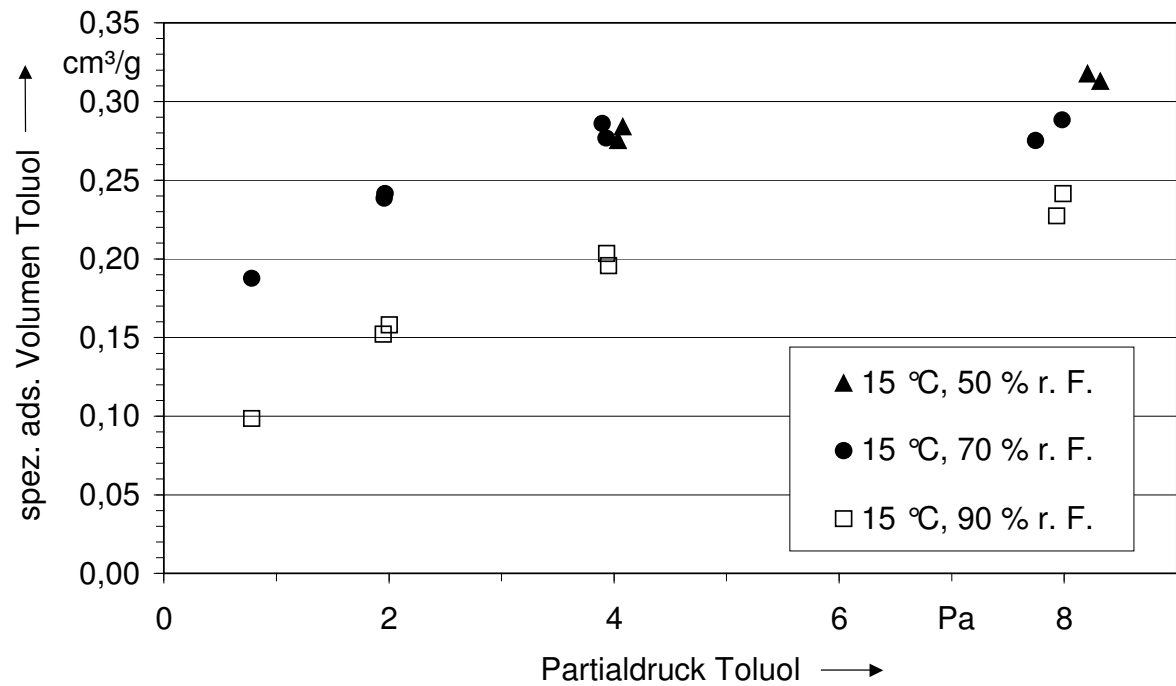


Abb. E.1: Isothermenwerte von Toluol bei 15 °C und variierender relativer Luftfeuchte

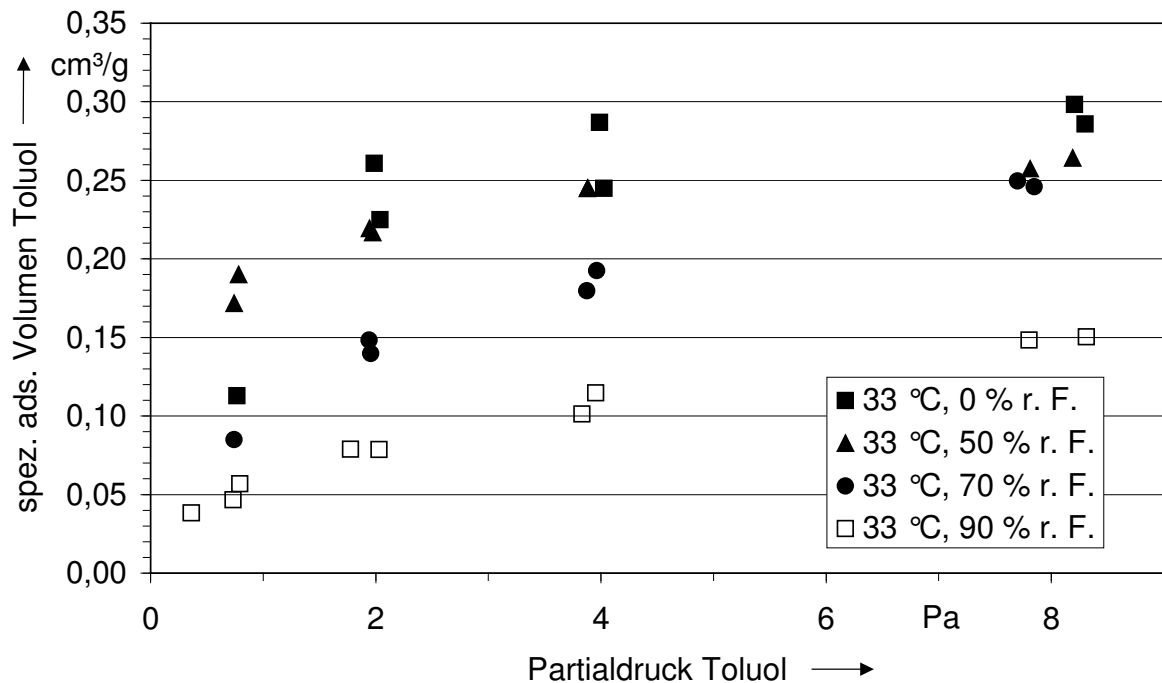


Abb. E.2: Isothermenwerte von Toluol bei 33 °C und variierender relativer Luftfeuchte

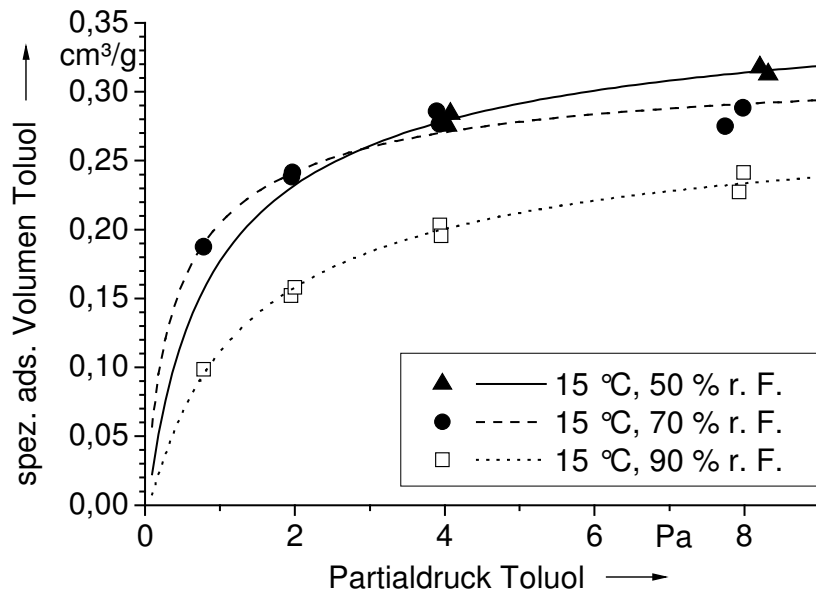


Abb. E.3: Isothermenwerte von Toluol und korrelierte Isothermengleichungen nach Dubinin-Astakhov bei 15 °C

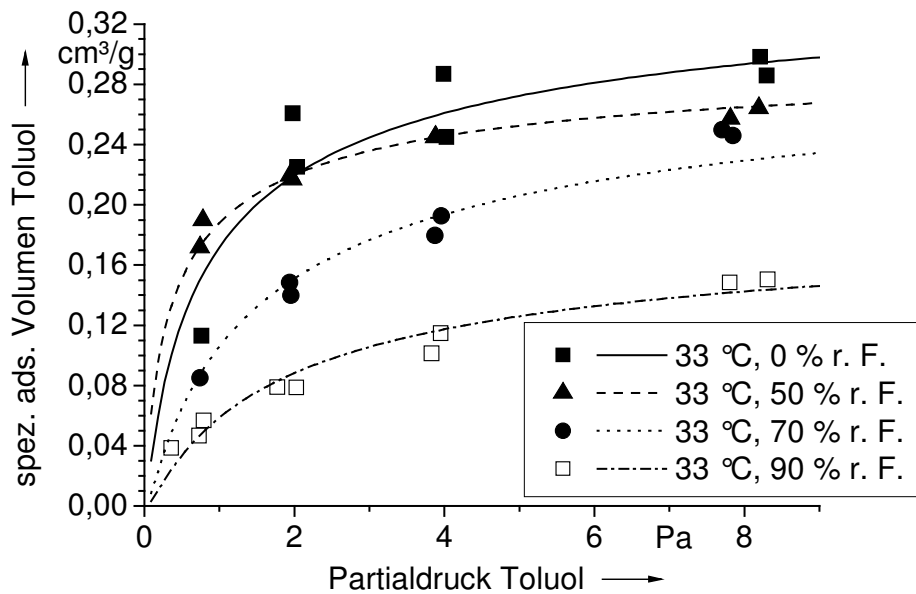


Abb. E.4: Isothermenwerte von Toluol und korrelierte Isothermengleichungen nach Dubinin-Astakhov bei 33 °C

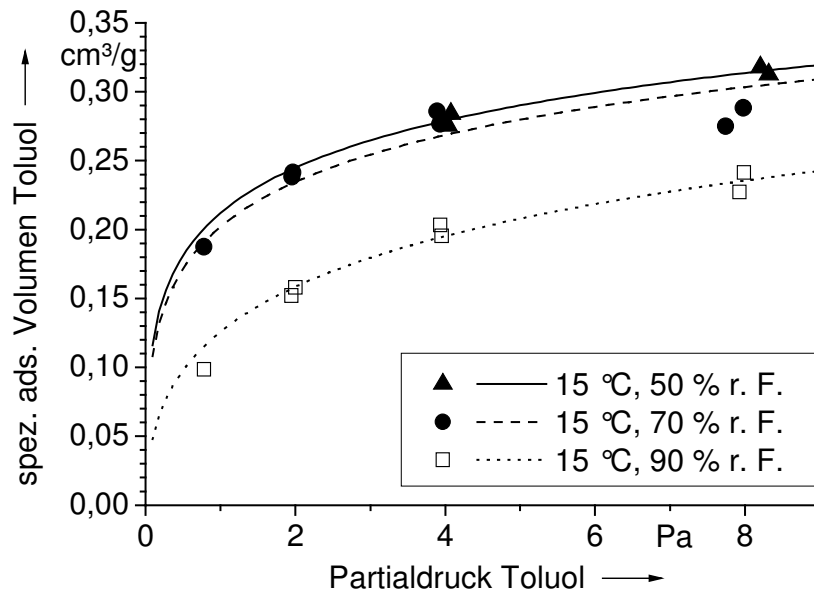


Abb. E.5: Isothermenwerte von Toluol und korrelierte Isothermengleichungen nach Dubinin-Radushkevich bei 15 °C

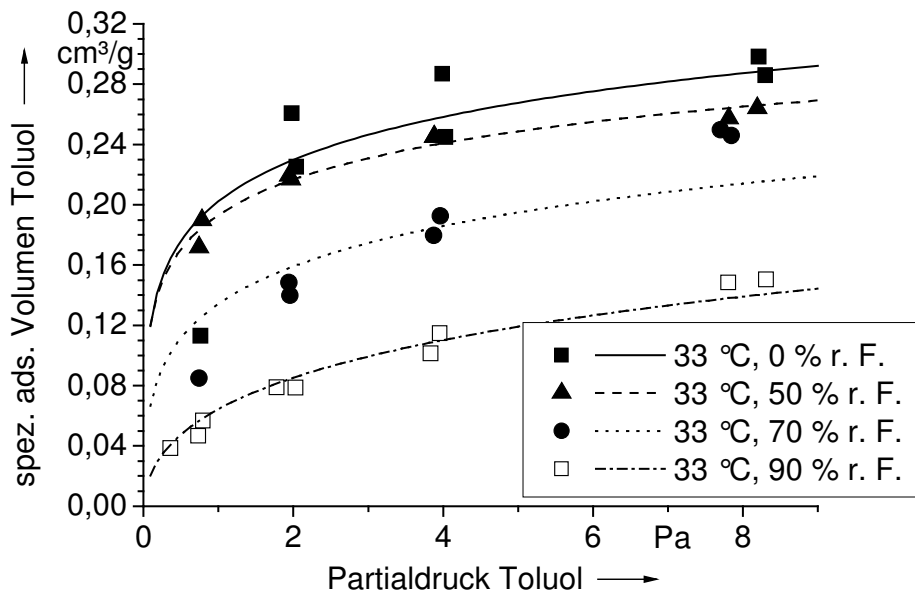


Abb. E.6: Isothermenwerte von Toluol und korrelierte Isothermengleichungen nach Dubinin-Radushkevich bei 33 °C

Tab. E.1: Parameter der Dubinin-Radushkevich-(D-R)-Gleichung und der Dubinin-Astakhov-(D-A)-Gleichung von Toluol durch Korrelation der jeweiligen Messwerte ermittelt

	T [°C]	φ [%]	$P1$ [cm ³ /g]	$P2$ [-]	$P3$ [-]	red. Chi ² [-]
D-A	15	50	0,36517	0,12116	5,00	5,00E-05
	15	70	0,31969	0,11000	5,00	1,40E-04
	15	90	0,28392	0,12755	5,00	3,00E-05
	23	0	0,32958	0,10300	5,00	1,20E-04
	23	50	0,30744	0,10031	4,99	1,10E-04
	23	70	0,30715	0,11205	5,00	3,90E-04
	23	90	0,30000	0,13006	5,00	8,80E-04
	33	0	0,35017	0,10930	5,00	1,09E-03
	33	50	0,29675	0,10000	5,00	6,00E-05
	33	70	0,29600	0,11759	5,00	2,60E-04
	33	90	0,19085	0,12086	4,90	1,10E-04
D-R						
	15	50	0,49171	0,11854	-	2,00E-05
	15	70	0,48400	0,12083	-	2,90E-04
	15	90	0,48427	0,15007	-	1,00E-04
	23	0	0,46372	0,10717	-	1,90E-04
	23	50	0,44016	0,10600	-	1,80E-04
	23	70	0,40000	0,10788	-	8,60E-04
	23	90	0,25307	0,10900	-	1,09E-03
	33	0	0,46013	0,10605	-	1,39E-03
	33	50	0,40522	0,10068	-	5,00E-05
	33	70	0,40020	0,12224	-	9,00E-04
	33	90	0,39020	0,15699	-	6,00E-05

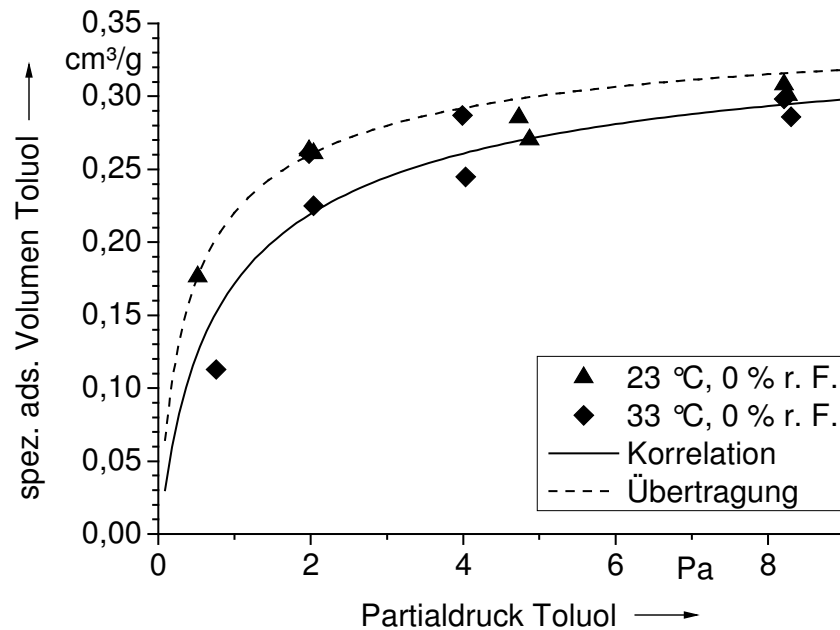
Anhang F - Übertragung der D-A-Gleichungen für Toluol auf andere Temperaturen und relative Luftfeuchten

Abb. F.1: Übertragung der D-A-Gleichung von Toluol in trockener Luft von 33 °C auf 23 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von P_2

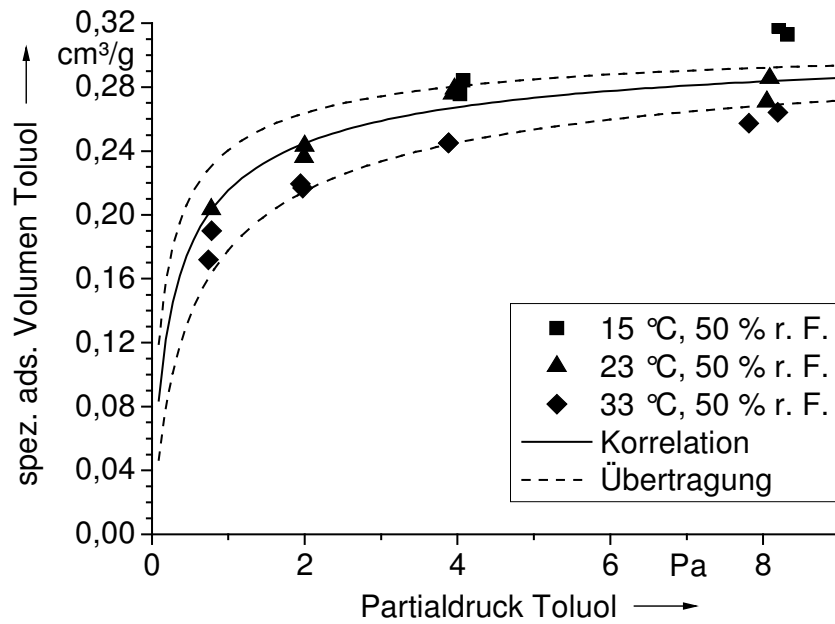


Abb. F.2: Übertragung der D-A-Gleichung von Toluol bei 50 % relativer Luftfeuchte und 23 °C auf 15 °C und 33 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von P_2

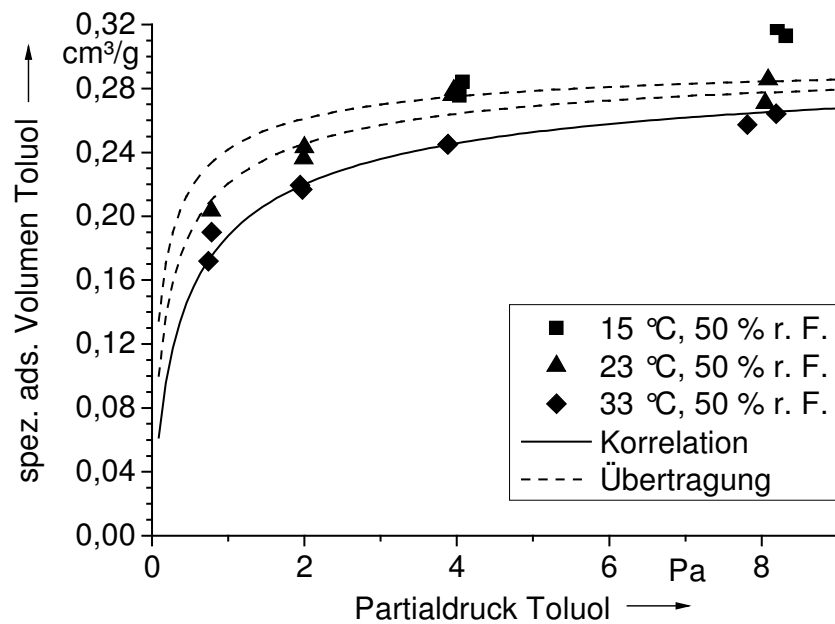


Abb. F.3: Übertragung der D-A-Gleichung von Toluol bei 50 % relativer Luftfeuchte und 33 °C auf 15 °C und 23 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von P_2

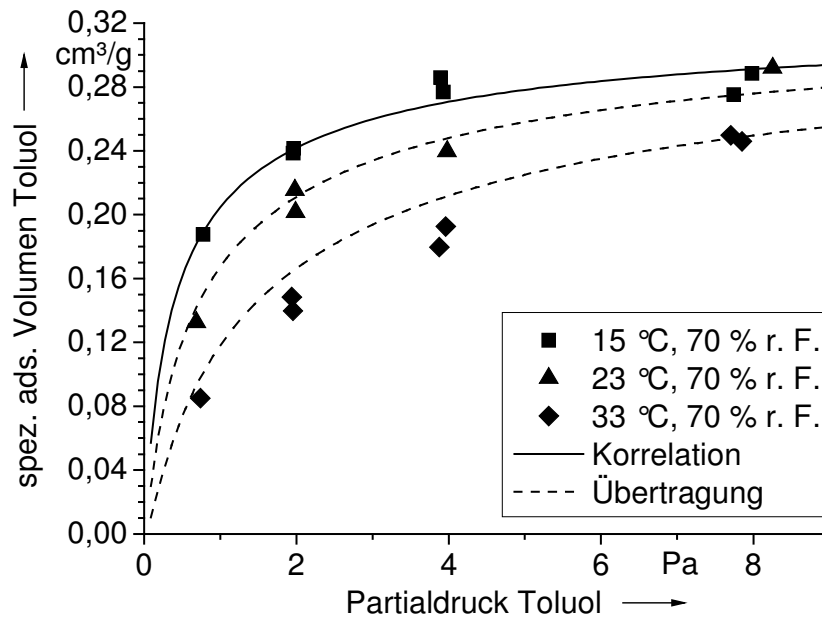


Abb. F.4: Übertragung der D-A-Gleichung von Toluol bei 70 % relativer Luftfeuchte und 15 °C auf 23 °C und 33 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von P_2

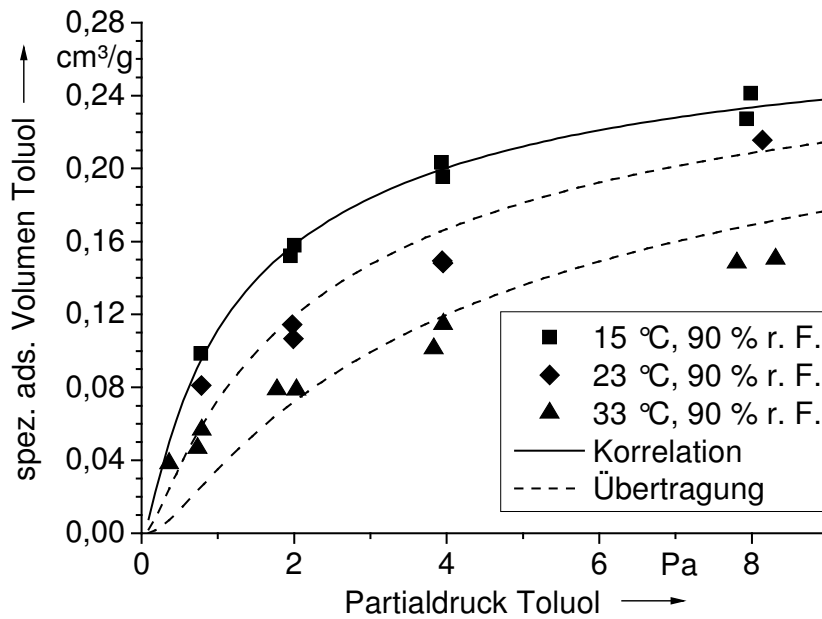


Abb. F.5: Übertragung der D-A-Gleichung von Toluol bei 90 % relativer Luftfeuchte und 15 °C auf 23 °C und 33 °C durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit von P_2

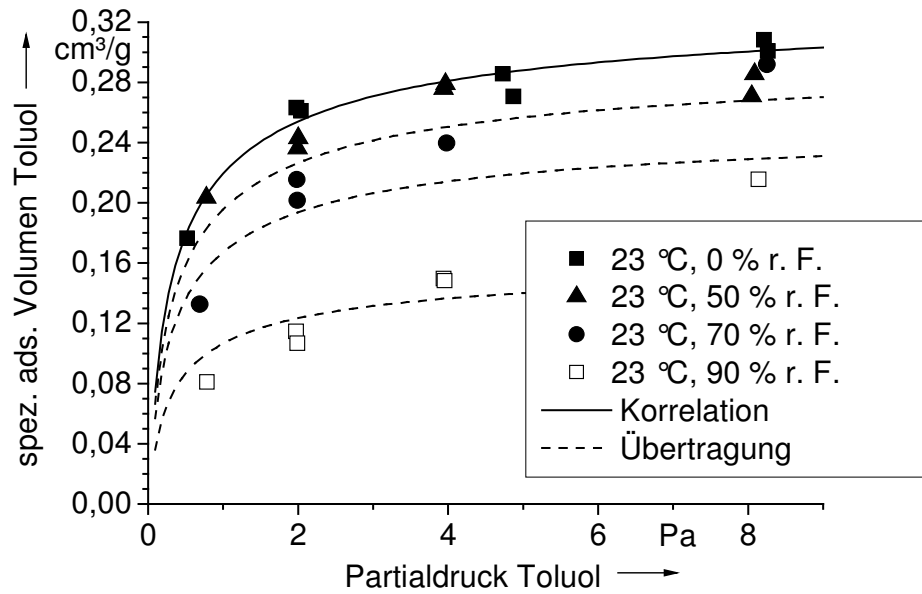


Abb. F.6: Übertragung der D-A-Gleichung von Toluol bei 23 °C von 0 % relativer Luftfeuchte auf 50 %, 70 % und 90 % durch Berücksichtigung der Feuchteabhängigkeit von P_1

Anhang G - Kinetik Toluol

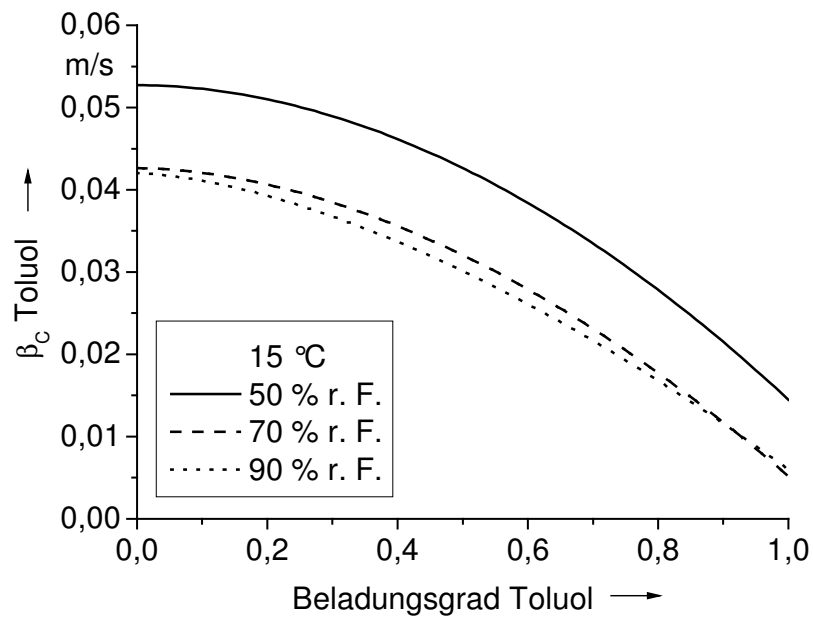


Abb. G.1: Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten β_C von Toluol vom Beladungsgrad X_{grad} und der relativen Luftfeuchte bei 15 °C

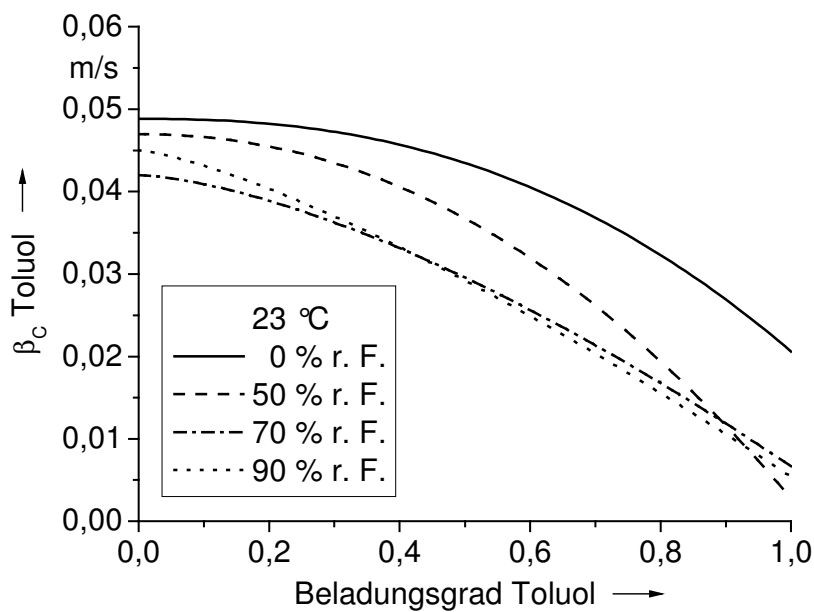


Abb. G.2: Abhängigkeit des pauschalen Stoffübergangskoeffizienten β_C von Toluol vom Beladungsgrad X_{grad} und der relativen Luftfeuchte bei 23 °C

Literaturverzeichnis

Ahnert, F., Heschel, W., 2001:

Fresh Air Cleaning for Passenger Cars - Effects of Butane, NO(x) and SO₂ Adsorption on Activated Carbon.

Konf.-Einzelber. Technologies and Combustion for a Clean Environment, 6th Internat. Conf. Vol. 3 (2001), Porto, P, 1511

Appel, W. S., 1998:

Adsorption Equilibrium and Fixed-Bed Dynamics for Organic Compounds and Water Vapor on Activated Carbon.

Dissertation, Univ. of Virginia, Charlottesville, VA, USA

Avril, D., 1997:

The Application of Electrostatically Charged Air Filtration Materials in Cabin Ventilation Units.

Filtr. Sep. 34(10), 1026

BAFU 2009:

NABEL – Luftbelastung 2008. *Messresultate des Nationalen Beobachtungsnetzes für Luftfremdstoffe (NABEL)*. Umwelt-Zustand Nr. 0919. Bundesamt für Umwelt, Bern, URL: <http://www.umwelt-schweiz.ch/uz-0919-d> (abgerufen am 16.06.2012)

Bart, H.-J., Germerdonk, R., Ning, P., 1996:

Numerical Simulation of Toluene Adsorption on Activated Carbon in a Technical Column in Low Concentration Range

Chem. Eng. Technol. 19, 347

Bathen, D., Breitbach, M., 2001:

Adsorptionstechnik.

Springer Verlag, Berlin

Beard, K. V., Pruppacher, H. R., 1971:

A Wind Tunnel Investigation of the Rate of Evaporation of Small Water Drops Falling at Terminal Velocity in Air.

J. Atmos. Sci. 28(8), 1455

van Bekkum, H., 1991:

Introduction to Zeolite Science and Practice.

Elsevier Verlag, Amsterdam

Bergmann, L., 1995:

Auto Passenger Cabin Air Filtration Worldwide.

Konf.-Einzelbericht: IDEA 95, The Internat. Nonwovens Conf. and Exposition, Conf. Papers, Philadelphia, USA, Apr. 25-27, 1995, 333

Bittermann, H., 1996:

Cabin Air Combination Filter Aging in Field Test Conditions.

Konf.-Einzelbericht: Filtration 1996, Int. Conf. & Exposition, Assoc. of the Nonwoven Fabrics Ind., Baltimore, USA, 2.-4. Dez. 1996, 14.0

- de Boer, J. H., 1953:
The Dynamical Character of Adsorption.
Clarendon Press, Oxford
- Bräunling, V., 2000:
A Decade of Cabin Air Filtration.
Filtr. Sep. 37(10), 28
- Bratzler, K., 1944:
Adsorption von Gasen und Dämpfen.
Steinkopf, Dresden
- Brückner, P., Rosenberg, G., 1997:
A New Generation of Combination Filter for Cleaning of Automotive Cabin's Air.
Konf.-Einzelbericht: Filtration in Transportation, 1st Internat. Conf., Proc., Stuttgart, D,
Nov 4.-5., 1997, 34
- Brückner, P., Vartapetjan, R. S., 1991:
Zur Gleichgewichtsadsorption von Wasser an Aktivkohlen.
Chem. Technik 43(9), 341
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., Teller, E. J., 1940:
A Theory of the van der Waals Adsorption of Gases.
J. Am. Chem. Soc. 62, 1723
- Burghardt, A., Krupiczka, R., 1975:
Theoretical Analysis of Mass Transfer in Multicomponent Systems and Determination of Mass Transfer Coefficients.
Inz. Chem. 5(3), 487
- Busmundrud, O., 1992:
Vapour Breakthrough in Activated Carbon Beds.
Carbon 31(2), 279
- Busweiler, U., 1984:
Nichtisotherme Ad- und Desorptionskinetik an Einzelkörnern technischer Adsorbentien am Beispiel der Wasserdampfsorption an Silicagel und Molekularsieb.
Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt
- Chandrasekhara, B. C., Vortmeyer, D., 1979:
Flow Model for Velocity Distribution in Fixed Porous Beds Under Isothermal Conditions.
Wärme- und Stoffübertragung 12, 105
- Chapman, S., Cowling, T. G., 1970:
The Mathematical Theory in Non-Uniform Gases.
Cambridge University Press, London, New York
- Chou, M.-S., Chiou, J.-H., 1997:
Modeling Effects of Moisture on Adsorption Capacity of Activated Carbon for VOCs.
J. Environ. Eng. 123(5), 437

Chu, C. F., Ng, K. M., 1989:

Flow in Packed Tubes with a Small Tube to Particle Diameter Ratio.

AIChE J. 35(1), 148

Costa, E., Sotelo, J. L., Calleja, G., Marron, C., 1981:

Adsorption of Binary and Ternary Hydrocarbon Gas Mixtures on Activated Carbon: Experimental Determination and Theoretical Prediction of the Ternary Equilibrium Data.

AIChE J. 27(1), 5

Cussler, E. L., 1984:

Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems.

Cambridge Univ. Press, New York, N. Y.

Darnell, K., 1997:

Come Inside for a Breath of Fresh Air: Filtration of Air Pollutants with Hoechst Air Quality Media.

Konf.-Einzelbericht: Filtration in Transportation, 1st Internat. Conf., Proc., Stuttgart, D, Nov 4-5, 1997, 30

Do, D. D., 1998:

Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics.

Imperial College Press, London

Doong, S. J., Yang, R. T., 1987:

Adsorption of Mixtures of Water Vapor and Hydrocarbons by Activated Carbon Beds: Thermodynamic Model for Adsorption Equilibrium and Adsorber Dynamics.

AIChE Symp. Ser. 83, 87

Dreisbach, F., Reza Seif, A. H., Lösch, H. W., 2002:

Messmethoden für Gasphasen-Adsorptionsgleichgewichte.

Chem. Ing. Tech. 74(10), 1353

Dubinin, M. M., 1980:

Water Vapor Adsorption and the Microporous Structures of Carbonaceous Adsorbents.

Carbon 18, 355

Dubinin, M. M., Astakhov, V. A., 1971:

Development of the Concepts of Volume Filling of Micropores in the Adsorption of Gases and Vapors by Microporous Adsorbents.

Communication 1. Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 3

Dubinin, M. M., Radushkevich, L. V., 1947:

The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal.

Dokl. Akad. Nauk. SSSR 55, 327

Dubinin, M. M., Serpinsky, V. V., 1981:

Isotherm Equation for Water Vapor Adsorption by Microporous Carbonaceous Adsorbents.

Carbon 19(5), 402

- Dwivedi, P. N., Upadhyay, S. N., 1977:
Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds.
Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev. 16 (2), 157
- Eissmann, R. N., LeVan, M. D., 1993:
Coadsorption of Organic Compound and Water Vapor on BPL Activated Carbon. 2. 1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane and Dichloromethane.
Ind. Eng. Chem. Res. 32, 2752
- Frössling, N., 1938:
The Evaporation of Falling Drops.
Beitrag Geophysik 52(1/2), 170
- Fuller, E. N., Schettler, P.D., Giddings, J. C., 1966:
A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients.
J. Ind. Eng. Chem. 58(5), 18
- Garner, F. H., Suckling, R. D., 1958:
Mass Transfer from a Soluble Solid Sphere.
AIChE J. 4(1), 114
- Gibbs, J. W., 1873 :
Trans. Com. Acad. Arts. Sci. 2, 309
- Gibbs, J. W., 1875:
Trans. Com. Acad. Arts. Sci. 3, 108
- Glückauf, E., Coates, J. I., 1947:
Theory of Chromatography. Part IV. The Influence of Incomplete Equilibrium on the Front Boundary of Chromatograms and on the Effectiveness of Separation.
J. Chem. Soc., 1315
- Gnielinski, V., 1978:
Gleichungen zur Berechnung des Wärme- und Stoffaustausches in durchströmten ruhenden Kugelschüttungen bei mittleren und großen Pecletzahlen.
vt verfahrenstechnik 12(6), 363
- Gnielinski, V., 1982:
Berechnung des Wärme- und Stoffaustauschs in durchströmten ruhenden Schüttungen.
vt verfahrenstechnik 16(1), 36
- Gnielinski, V., 1997:
Wärmeübertragung Partikel-Fluid in durchströmten Haufwerken.
In VDI-Wärmatlas, Hrsg. VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, 8. Auflage
- Gottwald, W., Puff, W., Stieglitz, A., 1997:
Physikalisch-chemisches Praktikum.
Wiley-VCH, Weinheim

- Hipp-Kalthoff, C., Rinckleb, T., Kames, J., Lohse, P., 1995:
Air Filtration Systems for Particles and Gaseous Pollutants.
Konf.-Einzelbericht: VTMS 1995, Vehicle Thermal Management Syst. Conf. Proc.,
London, GB, 9.-12. Mai 1995, 463
- Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., Bird, R. B., 1964:
Molecular Theory of Gases and Liquids.
John Wiley & Sons, Inc., New York
- HLUG 2010:
URL: <http://www.hlug.de/medien/luft/recherche.php> (Abruf am 20.08.2010)
- Hoory, S. E., Prausnitz, J. M., 1967:
Monolayer Adsorption of Gas Mixtures on Homogeneous and Heterogeneous Solids.
Chem. Eng. Sci. 22(7), 1025
- Hücker, V., Vogel, H., 2008:
Untersuchungen zur Adsorption von n-Butan an Aktivkohle.
Chem. Ing. Tech. 80(12), 1843
- Huggahalli, M., Fair, J. R., 1996:
Prediction of Equilibrium Adsorption of Water onto Activated Carbon.
Ind. Eng. Chem. Res. 35(6), 2071
- Ilgen, B., Bittermann, H., 2000:
Rückblick und internationale Trends nach 10 Jahren Kabinenluftfilterprüfung.
14. Palas ATS-Seminar 2000, Prüfung von Filtern und Abscheidern- nach Norm und
in der Praxis, 22.-24. Okt. 2000, Karlsruhe, D
- Jaroszczuk, T., Fallon, S., Wake, J., Ptak, T. J., 1994:
Media Needs for Automotive Cabin Air Treatment.
Konf.-Einzelbericht: Filtration 94, Focus on Filter Media Conf. & Exposition,
Baltimore, USA, Nov. 29 - 30, 1994, 123
- Kast, W., 1988:
Adsorption aus der Gasphase.
VCH, Weinheim
- Kato, S., Inazumi, H., Suzuki, S., 1981:
Mass Transfer in a Ternary Gaseous Phase.
Int. Chem. Eng. 21, 443
- Kievit, O., Klijn, J., 1999:
In-Car Quality Enhancement by Filtration.
Konf.-Einzelbericht: Dornbirn '99, 38. Internationale Chemiefasertagung,
Autotextilien, Öster. Chemiefaser-Inst., 15.-17. Sep. 1999, Wien, A, 1
- Kim, D. J., Shim, W. G., Moon, H., 2001:
Adsorption Equilibrium of Solvent Vapors on Activated Carbons.
Korean J. Chem. Eng. 18(4), 518

Klijn, J., Valkenburg, J., Waque, J., Neveling, V., 1995:
Vehicle Ventilation Filters-Influence of Test Set-Up and Parameters on Performance Results.

Konf.-Einzelbericht: VTMS 1995, Vehicle Thermal Management Syst. Conf. Proc., London, GB, 9.-12. Mai 1995, 87

Klijn, J., Waque, J., Neveling, V., 1997:

How Do Automotive Cabin Air Filters Perform on the Road? NO₂ as Example.

Konf.-Einzelbericht: Nonwovens in Filtration, 2nd Internat. Conf. Proc., Stuttgart, D, Mar 18-19, 1997, (1997) 69

Konrad, G., 1993:

Untersuchungen zum Betriebsverhalten und zur Optimierung rotierender Adsorptionssysteme.

Dissertation, Universität Stuttgart

LANUV 2010:

URL: http://www.lanuv.nrw.de/luft/immissionen/ber_trend/trends.htm (Abruf am 20.03.2010)

Langmuir, I., 1916:

Evaporation, Condensation and Reflection of Molecules and the Mechanism of Adsorption.

Phys. Rev. 8, 149

Langmuir, I., 1918:

The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum.

J. Am. Chem. Soc. 40, 1361

Linders, M.J.G., 1999:

Prediction of Breakthrough Curves of Activated Carbon Based Sorption Systems.

Dissertation, Technische Universität Delft, Niederlande

Linders, M.J.G., van den Broeke, L.J.P., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., van Bokhoven, J.J.G.M., 2001:

Binary Adsorption Equilibrium of Organics and Water on Activated Carbon.

AIChE J. 47(8), 1885

Lucas, K., Luckas, M., 1997:

Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften.

In VDI-Wärmatlas, Hrsg. VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, 8. Auflage

Malek, A., Farooq, S., 1996:

Comparison of Isotherm Models for Hydrocarbon Adsorption on Activated Carbon.

AIChE J. 42(11), 3191

Markham, E. C., Benton, A. F., 1931:

The Adsorption of Gas Mixtures by Silica.

J. Amer. Chem. Soc. 53, 497

- Mohamadinejad, H., Knox, J. C., Smith, J. E., 2000:
Experimental and Numerical Investigation of Adsorption/ Desorption in Packed Sorption Beds under Ideal and Nonideal Flows.
Sep. Sci. Technol. 35(1), 1
- Mohr, U., Rohde, F., 1995:
Micro-Star- Innenraumluftfilter mit Aktivkohle.
ATZ 97(11), 759
- Mowla, D., 2000:
Adsorption of Water on Activated Carbon - an Overview.
Proc. of the Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology,
Brisbane, Australia, May 14-18, 2000, 441
- Myers, A. L., Prausnitz, J. M., 1965:
Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption.
AIChE J. 11(1), 121
- Nasehzadeh, A., Mohseni, M., Azizi, K., 2002:
The Effect of Temperature on the Lennard-Jones(6-12)Pair Potential Function.
J. Mol. Struct. THEOCHEM 589-590, 329
- Nastaj, J., Ambrozek, B., 2001:
Binary Adsorption Capacity Prediction of Water and Water Immiscible Organic Compounds on a Activated Carbon.
Inzynieria Chemiczna i Procesowa 22(3D), 995
- Nastaj, J. F., Ambrozek, B., Chybowska, M., 2006:
Adsorption Equilibrium and Fixed-Bed Dynamics for Toluene and Water Vapor Mixture on Sorbonorit 4 Activated Carbon.
Polish J. Chem. Tech. 8(1), 61
- Neitsch, M., 2006:
Wasserdampf- und n-Butanadsorption an Aktivkohle.
Dissertation, Techn. Universität Bergakademie Freiberg
- Neitsch, M., Heschel, W., Suckow, M., 2000:
Modellierung des Strömungswiderstandes von Aktivkohle-Dünnschichtfiltern.
Freiberger Forschungshefte A, A859, 305
- Neitsch, M., Lange, R., Heschel, W., Suckow, M., 2001:
Zur Adsorption von Wasserdampf an Aktivkohle.
Freiberger Forschungshefte A, A861, 46
- Neitsch, M., Suckow, M., Heschel, W., 1999:
Zur Vorausberechnung von Durchbruchkurven für die Ein- und Mehrkomponenten-adsorption von Schadstoffen an Aktivkohle.
Chem. Technik 51(2), 55

Ogaki, Y., Hayashi, S., Komatsuzaki, M., 1997:

The Road Test of Car Cabin Filter in Japan.

Konf.-Einzelbericht: AFS Annual Technical Conference, 29. Apr. –2. Mai 1997, Minneapolis, USA

Okazaki, M., Tamon, H., Toei, R., 1978:

Prediction of Binary Adsorption Equilibria of Solvent and Water Vapor on Activated Carbon.

J. Chem. Eng. Japan 11(3), 209

Park, J.-W., Lee, Y.-W., Choi, D.-K., Lee, S.-S., 2003:

Adsorption Characteristics of Toluene and Trichloroethylene onto Activated Carbon Fiber.

J. Ind. Eng. Chem. 9(4), 381

Petrovic, L. J., Thodos, G., 1968:

Mass Transfer in the Flow of Gases Through Packed Beds.

Ind. Eng. Chem./Fundamentals 7(2), 274

Polanyi, M., 1914:

Adsorption from the Point of View of the Third Law of Thermodynamics.

Verh. Dtsch. Phys. Ges. 16, 1012

Radeke, K.-H., Schröder, H., Kussin, P., Brückner, P., Reichert, F., 1998:

Einfluss der relativen Feuchte auf die Adsorption von n-Butan in Aktivkohlen.

Chem. Technik 50(3), 123

Ranz, W. E., Marshall, W. R., 1952a:

Evaporation from Drops- Part I.

Chem. Eng. Prog. 48(3), 141

Ranz, W. E., Marshall, W. R., 1952b:

Evaporation from Drops- Part II.

Chem. Eng. Prog. 48(4), 173

Reinhardt, H., 1996:

Experience- Driven Cabin Air Filter Development.

Konf.-Einzelber.: Filtration 1996, Int. Conf. & Exposition, Assoc. of the Nonwoven Fabrics Ind., 2. –4. Dez. 1996, Baltimore, USA, 12.0

Reinhardt, H., 2006:

Recent Developments in Cabin Air Filtration.

Konf.-Einzelber.: 2006 SAE World Congress, 3.-6. April 2006, Detroit, Michigan, USA

Ripperger, S., 1982:

Adsorption organischer Stoffe an Aktivkohle aus einem Luftstrom mit geringer Gaskonzentration.

Dissertation, Universität Kaiserslautern

- Ripperger, S., Germerdonk, R., 1983:
Eine Berechnungsmethode für die Auslegung von Aktivkohleanlagen zur Schadstoffadsorption.
VDI-Berichte Nr. 505, 1983, 581
- Rowe, P. N., Claxton, K. T., Lewis, J. B., 1965:
Heat and Mass Transfer from a Single Sphere in an Extensive Flowing Fluid.
Trans. Instn. Chem. Engineers 43, T14
- Rudolph, A., Peters, C., List, S., List, M., 2000:
Weiterführende Untersuchungen zur Prüfung von Luftfiltern für den Kraftfahrzeuginnenraum.
Konf.-Einzelbericht: 5. Symp. Textile Filter, Sächsisches Textilforschungsinstitut/ ILK Dresden, 7.-8. März 2000, Dresden, D
- Russell, B. P., LeVan, M. D., 1997:
Coadsorption of Organic Compounds and Water Vapor on BPL Activated Carbon. 3. Ethane, Propane, and Mixing Rules.
Ind. Eng. Chem. Res. 36(6), 2380
- Sager, U., Schmidt, F., Schmidt, K. G., 2001a:
The Adsorption Process in Cabin Air Filtration.
Chem. Ing. Tech. 73(6), 735
- Sager, U., Schmidt, F., Schmidt, K. G., 2001b:
Dynamic Behaviour of Adsorption in Cabin Air Filtration.
Filtech, 16.-18. Oktober 2001, Düsseldorf, D
- Sager, U., Schmidt, F., Winterer, M., 2005a:
Modellierung des binären Adsorptionsgleichgewichtes von Toluol und n-Butan in feuchter Luft an Aktivkohle.
Chem. Ing. Tech. 77(8), 1093
- Sager, U., Schmidt, F., Däuber, E., Winterer, M., 2005b:
Mathematical modeling of dynamic adsorption in cabin air filtration -binary adsorption equilibrium.
Konf.-Einzelber.: FILTECH 2005, Internat. Conf. & Exhibition for Filtration and Separation Technology, Oct 11-13, 2005, Wiesbaden, DE, Conf. Proc. G-Sessions, M-Sessions, Vol. 2, 383
- Sager, U., Schmidt, F., Winterer, M., 2006:
Mathematische Modellierung des Adsorptionsverhaltens von Dünnschichtfiltern.
Konf.-Einzelbericht: 8. Symp. Textile Filter, Sächsisches Textilforschungsinstitut e. V., 07.-08. März 2006, Chemnitz, D
- Sager, U.; Schmidt, F., 2009:
Adsorption of Nitrogen Oxides, Water Vapour and Ozone onto Activated Carbon.
Adsorpt. Sci. Technol. 27(2), 135

- Sager, U., Schmidt, F., 2010:
Binary Adsorption of n-Butane or Toluene and Water Vapor.
Chem. Eng. Technol. 33(7), 1203
- Schmidt, F., Sager, U., 2000:
Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Filtermedien in Abhängigkeit von Feuchte und Temperatur.
Konf.-Einzelber.: 14. PALAS ATS-Seminar 2000, „Prüfung von Filtern und Abscheiden - nach Norm und in der Praxis“, 22.-24. Okt. 2000
- Schmidt, F., Sager, U., Däuber, E., 2002:
Dynamic Adsorption Behaviour of Cabin Air Filters.
Filtr. Sep. 39(7), 43
- Schmidt, F., Ulrich, J., Kube, C., 2006:
Institut für Energie- und Umwelttechnik: Abschlussbericht des IGF-Forschungsvorhabens 13766 BG/1: *Untersuchung des dynamischen Adsorptionsverhaltens von Dünnschichtfiltern am Beispiel der Kfz-Innenraumfilter* (Laufzeit 01.08.03-31.12.05).
URL: http://veu.de/files/abschlussbericht_13766.pdf (abgerufen am 01.12.2012)
- Schmitt, D., Borris, R., Klausnitzer, B., Jähnke, S., 2003:
Olfactometry - a new tool for the assessment of cabin air filter performance.
Konferenz-Einzelber.: FILTECH 2003, Internat. Conf. & Exhibition for Filtration and Separation Technology, Europe's Market Place, Proc., G-Sessions, M-Sessions, Part2, Düsseldorf, DE, Oct 21-22, 2003, 186
- Schöllner, R., Franke, T., Mahn, P. O., Kluge, G., 1993:
Experimental Determination and Mathematical Modeling of Single and Binary Mixture Isotherms.
Chem. Technik 45(6), 453
- Scholl, S., Schachtl, M., Sievers, W., Schweighart, P., Mersmann, A., 1991:
Calculation Methods for Multicomponent Adsorption Equilibria.
Chem. Eng. Technol. 14(5), 311
- Sips, R., 1948:
On the Structure of a Catalyst Surface.
J. Chem. Phys. 16,490
- Smith, G. D. 1970:
Numerische Lösung von partiellen Differentialgleichungen.
Vieweg-Verlag, Braunschweig
- Steinberger, R. L., Treybal, R. E., 1960:
Mass Transfer from a Solid Soluble Sphere to a Flowing Liquid Stream.
AIChE J. 6(2), 227
- Stoeckli, F., Jakubov, T., Lavanchy, A., 1994:
Water Adsorption in Active Carbons Described by the Dubinin-Astakhov Equation.
J. Chem. Soc., Faraday Transactions 90(5), 783

- Suckow, M., 1988:
Modelling of Large-Scale Adsorptive Gas Separation Processes. II. Distribution of Transport Resistances in a Packed Bed.
Gas Sep. Pur. 2(4), 196
- Talu, O., Meunier, F., 1996 :
Adsorption of Associating Molecules in Micropores and Application to Water on Carbon.
AIChE J. 42(3), 809
- Taylor, R., Krishna, R., 1993:
Multicomponent Mass Transfer.
Wiley, New York
- Tien, C., 1994:
Adsorption Calculations and Modeling.
Butterworth-Heinemann, Boston
- Timofejew, D. P., 1967:
Adsorptionskinetik.
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- Trnetschek, S., 2002:
Hochwertige Kabinenluftfilter zur Luftreinigung des Fahrzeuginnenraums.
Aus: Tumbrink, M. (Hrsg.): Filtersysteme im Automobil, expert verlag, 2002
- VEU 2006:
Verein zur Förderung der Energie- und Umwelttechnik e. V., Abschlussbericht Projekt AiF-FV-Nr. 13766, URL: http://www.veu.de/files/abschlussbericht_13766.pdf
(abgerufen am 16.06.2012)
- Vortmeyer, D., Schuster, J., 1983:
Evaluation of Steady Flow Profiles in Rectangular and Circular Packed Beds by a Variational Method.
Chem. Eng. Sci. 38(10), 1691
- Wilke, C. R., 1950:
Diffusional Properties of Multicomponent Gases.
Chem. Eng. Prog. 46, 95
- Wolff, T., 2001:
Two filtration concepts for reducing odor in automotive cabin air.
Konf.-Einzelber.: Adv. in Filtration and Separation Technol, 14th Annual Tech. Conf. and Exposition, Proc., Am. Filtration & Separations Soc., Tampa, US, May 1-4, 2001, Band 15, 1
- Wolff, T., Robisch, M., Brückner, P., 1999:
Advantages of Cabin Air Filtration Demonstrated by the New Helsatech-Generation.
Advances in Filtration and Separation Technology, 13 A, Advancing Filtration and Separation Solutions for the Millenium, 48

Yang, R. T., 1987:

Gas Separation by Adsorption Processes.

Butterworth Publishers, Boston

Yu, J. W., Neretnieks, I., 1990:

Single-Component and Multicomponent Adsorption Equilibria on Activated Carbon of Methylcyclohexane, Toluene, and Isobutyl Methyl Ketone.

Ind. Eng. Chem. Res 29(2), 220

Zhang, P., Sager, U., Schmidt, F., Wanko, H., Ulrich, J., 2006: Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Dünnschichtfiltern am Beispiel der Kfz-Innenraumfilter.

Chem. Ing. Tech. 78(12), 1837

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.